

GREGORIO GUADALUPE CARBAJAL ARÍZAGA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DE HIDROXINITRATO DE
ZINCO E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM ÁCIDOS MONO E
DICARBOXÍLICOS.**

**Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção
do título de doutor em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Curitiba
2008


TERMO DE APROVAÇÃO

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DE HIDROXINITRATO DE ZINCO E
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM ÁCIDOS MONO E DICARBOXÍLICOS

por

GREGORIO GUADALUPE CARBAJAL ARIZAGA


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-
Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Claudio Airolidi
Instit. de Química – UNICAMP


Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner
Dep. de Física – UFPR


Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de setembro de 2008



AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador o Prof. Dr. Fernando Wypych e ao programa de estudantes convênio (PEC/PG) da CAPES/CNPq coordenado pelo Ministério de Educação e Cultura – Brasil, pelo fornecimento de bolsa de mestrado e doutorado.

A todos os colaboradores que ajudaram à conclusão deste trabalho: ao Dr. Anderson Barison do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear. Ao pessoal do Laboratório de Húmus-Fértil e Ressonância Paramagnética Eletrônica: Prof. Dr. Antônio S. Mangrich, M. Sc. Keller Paulo Nicolini, M.Sc. Jeniffer Vanelle dos Santos e Silvio Rachinski. Ao pessoal do Laboratório de Biopolímeros: Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski, M. Sc. Cristiane Ribeiro, Dra. Neoli Lucyszyn. Ao pessoal do Laboratório de Tecnologia Enzimática: Prof. Dra. Nádia Krieger, Dra. Alessandra Machado Baron. Ao pessoal do Centro de Microscopia Eletrônica: Prof. Dr. Ney Mattoso, Rosângela, Regina e Sergio. A Dra. Lílian Côcco do Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos, Dra. Valcineide Tanobe, Prof. Dr. K.G. Sayanarayana, M. Sc. Ângela M. Palacio Cortés, Profa. Dra. Jaísa F. Soares, Dr. José E.F.C. Gardolinski, Prof. Dr. Wido Schreiner, M. Sc. Jorge Klein, Prof. Dr. Irineu Mazzaro, Prof. Dr. Rogelio Morales Borges e M. Sc. David I. C. Córdova. Aos integrantes da banda do exame de qualificação, Prof. Dr. Aldo J.G. Zarbin e Prof. Dr. Hebert Winnischofer. Agradeço ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Estadual de Maringá pela coleta dos espectros de ^{13}C no estado sólido.

Em especial aos integrantes do Laboratório de Química do Estado Sólido: Rubiane Bortolatto, Rafael Marangoni, Antônio A.S. Marangon, Marco Aurélio Woehl, Ana C.T. Cursino, Prasad V.S. Nair, Vanderleia Assmann, Fabio Lisboa, Leandro Zatta e Cristiane Becker.

RESUMO

Amostras de hidroxinitrato de zinco (HNZ) $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de hidróxidos duplos lamelares Zn/Al- NO_3 foram sintetizadas e dopadas com Cu^{2+} na proporção de 0,2, 1,0 e 10,0 mol%. A literatura indica que nestes dois tipos de estruturas, o íon NO_3^- se encontra livre entre as lamelas, tendo simetria D_{3h} . Porém, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) revelou que em algumas amostras de HNZ, a simetria do íon nitrato era alterada para C_{2v} ao mesmo tempo em que a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostrava um aumento da relação dos parâmetros de spin $g_{||}/A_{||}$ de 170 para 212 cm, relativo ao cobre alocado nos sítios metálicos das lamelas. Logo, a perturbação do espectro do cobre, simultânea à redução de simetria do NO_3^- , evidenciou a funcionalização do nitrato às lamelas, fato até agora não observado na literatura. O HNZ com 1,0 mol% Cu^{2+} foi utilizado como matriz para intercalar os íons benzoato, o-clorobenzoato e o-iodobenzoato. Novamente, os espectros de EPR apresentaram mudanças da razão $g_{||}/A_{||}$, mostrando assim, que a técnica é sensível aos fenômenos de funcionalização de hidroxissais lamelares como o HNZ.

Utilizando-se o hidroxinitrato de zinco e o hidróxido duplo lamelar (HDL) com 0,2 mol% de Cu^{2+} , intercalaram-se os íons adipato ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$), azelato ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$) e benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (NMR) em estado sólido mostrou que o íon adipato intercalado no HDL apresenta um único sinal de carbono carboxílico indicando que os mesmos são equivalentes, à diferença do adipato intercalado no HNZ, onde são observados dois sinais. Por EPR, o espectro do cobre no HDL revelou uma razão $g_{||}/A_{||} = 170$ cm e após a intercalação de íons adipato, foi deslocada para a $g_{||}/A_{||} = 174$ cm. Esse resultado confirma que o adipato não se coordena ao cobre. No entanto, quando o HDL é intercalado com o íon azelato, a razão aumenta para $g_{||}/A_{||} = 194$ cm, sendo semelhante aos dos espectros do HNZ modificado com o íon adipato, $g_{||}/A_{||} = 199$ cm e com azelato, $g_{||}/A_{||} = 183$ e 190 cm, associados à coordenação do cobre pelos grupamentos carboxilato. Os íons adipato e azelato reagem preferencialmente nos sítios octaédricos do HNZ, porém, um teste de intercalação do íon benzoato, revelou que íons menores reagem tanto nos sítios octaédricos quanto os tetraédricos que formam a estrutura do HNZ.

O HNZ intercalado com íons azelato e o HDL foram utilizados como matrizes para intercalar o complexo de nióbio: $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. As espectroscopias de FTIR, DRUV-vis e a análise térmica (TG/DTA) evidenciaram a intercalação do complexo. A espectroscopia Raman sugeriu que a calcinação das amostras gerou óxidos de nióbio diferentes, já que foram detectados diferentes frequências do estiramento Nb-O, cujo valor é função do comprimento e ordem da ligação.

Palavras-chave: Hidroxinitrato de zinco. Hidróxidos duplos lamelares. Intercalação. Ácidos carboxílicos. Funcionalização. Ressonância paramagnética eletrônica.

ABSTRACT

Samples of zinc hydroxide nitrate (ZHN), $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and layered double hydroxide Zn/Al- NO_3 doped with 0.2, 1.0 e 10.0 mol% Cu^{2+} were synthesized. The literature describes that these structures contain the free nitrate ions between the layers with D_{3h} symmetry. However, the FTIR spectra revealed that the nitrate symmetry decreased to C_{2v} in the same ZHN samples whose EPR spectra showed an increase in the ratio from 170 to 212 cm. Then, the simultaneous disturbance of the copper spectrum and the reduction of the nitrate symmetry were an evidence of the nitrate grafting to the layers of ZHN, which was not described in the literature. The ZHN with 1.0 mol% of Cu^{2+} were use as matrix to intercalate the anions benzoate, o-chlorobenzoate and o-iodobenzoate. The EPR spectra of these samples showed a change in the $g_{||}/A_{||}$ ratio, indicating that EPR is a sensitive technique to prove the functionalization/grafting process in layered hydroxide salts as the ZHN.

The ZHN and the LDH with 0.2 mol% Cu^{2+} were intercalated with adipate ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$), azelate ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$) and benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) ions. The solid state ^{13}C NMR spectrum of the adipate-intercalated LDH has a unique carboxylic carbon signal that corresponds to the equivalent carboxylic carbons of adipate. The adipate-intercalated ZHN spectrum presented two signals. The EPR spectra of the LDH had a ratio $g_{||}/A_{||} = 170$ cm and after adipate intercalation showed a slightly increase to $g_{||}/A_{||} = 174$ cm. This fact confirms that the adipate ions do not coordinate the copper center in the ZHN layers. However, when the azelate is intercalated in the LDH, the $g_{||}/A_{||}$ cm ratio increases to 194 cm, which is close to the values found in the ZHN derivatives with adipate $g_{||}/A_{||} = 199$ cm and azelate, $g_{||}/A_{||} = 183$ and 190 cm, which are associated to copper coordinated by carboxylate ions. Adipate and azelate ions react preferentially in the octahedral sites of the ZHN structure, but an additional test with benzoate proved that smaller ions are able to reach either the cations located in octahedral and tetrahedral sites.

The azelate-intercalated ZHN and the LDH were used as matrices to intercalate the $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ complex. The FTIR and DRUV-vis spectroscopy and thermal analysis confirmed the intercalation reaction. Raman spectroscopy suggested that each sample form a different niobium oxide type as per the different frequencies observed for the Nb-O stretching, whose value depends on the bond order and its length.

Key-words: Zinc hydroxide nitrate. Intercalation. Carboxylic acids. Grafting. Functionalization. Electron Paramagnetic Resonance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DA BRUCITA. (a) VISÃO LATERAL; (b) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].	3
FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].	4
FIGURA 3 - ESTRUTURAS (A) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO E (B) HIDROXINITRATO DE COBRE. (a) VISÃO LATERAL; (b) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].	6
FIGURA 4 - ESTRUTURAS DO TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICAÇÃO DE LOUËR [12].	7
FIGURA 5 - ESTRUTURA DO HIDROXICLORETO DE ZINCO COM OS ÍONS CLORETO LIGADOS ÀS LAMELAS PRINCIPAIS. VISÃO (a) LATERAL E (b) SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].	8
FIGURA 6 - A ORIENTAÇÃO DO CRESCIMENTO DOS CRISTAIS HIDROXIACETATO Zn/Ni (a - PERPENDICULAR; b - PARALELO) AO SUBSTRATO DE VIDRO, A QUAL É MANTIDA APÓS A REAÇÃO DE TROCA IÔNICA.	14
FIGURA 7 - PLAQUETAS DE HIDROXINITRATO DE COBRE PRECIPITADAS COM RAZÃO MOLAR $[\text{NaOH}]/[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ DE 1,0 (a) E 1,9 (b) [83].	16
FIGURA 8 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO (a) HIDROXINITRATO DE COBRE OBTIDO MEDIANTE HIDRÓLISE DA URÉIA [62]. (b) HIDROXIACETATO DE COBRE E (c) TRATADO COM ÁCIDO BENZÓICO [39].	17
FIGURA 9 - ESPECTROS DE FTIR DO $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) À 30°C E (b) 80°C, DO (c) $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)$ À 30°C E (d) $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ À 30°C [13].	20
FIGURA 10 - REGIÕES DAS BANDAS DAS PRINCIPAIS VIBRAÇÕES DOS CONTRA-ÍONS EM HIDROXISSAIS LAMELARES. (ADAPTADO DE TODAS AS REFERÊNCIAS).	21
FIGURA 11 - TIPOS DE COORDENAÇÃO POSSÍVEIS DO GRUPO CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO [88].	22
FIGURA 12 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (χT) DE HIDROXISSAIS LAMELARES DE COBALTO (II) COM ESPAÇAMENTOS INTERLAMELARES DIFERENTES [51].	24
FIGURA 13 - SEQUÊNCIA DE RETENÇÃO DOS ÂNIONS DERIVADOS DO ÁCIDO NAFTÓICO.	25
FIGURA 14 - NANOPARTÍCULAS DE FERRO IMOBILIZADAS EM ZnO [133].	30

FIGURA 15 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO PRECIPITADO FORMADO EM FUNÇÃO DO pH DA SUSPENSÃO FINAL (a = 6,12; b = 6,19; c = 6,28; d = 6,96; e = 7,87; f = 8,10; g = 8,54).....	42
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO COMPOSTO PRECIPITADO A pH = 6,12 (LINHA VERMELHA) E O PADRÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO NA BASE DE DADOS DO JCPDS [142] (LINHAS AZUIS).....	43
FIGURA 17 - ESPECTROS FTIR DO PRECIPITADO FORMADO EM FUNÇÃO DO pH (a = 6,12; b = 6,19; c = 6,28; d = 6,96; e = 7,87; f = 8,10; g = 8,54).....	44
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS HIDROXINITRATOS DE ZINCO (HNZ) COM PORCENTAGEM MOLAR DE COBRE DE (a) 10,0 ; (b) 1,0 E (c) 0,2%; E DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) COM PORCENTAGEM MOLAR DE (d) 10,0; (e) 1,0 E (f) 0,2%.....	45
FIGURA 19 - ESPECTROS FTIR DOS HIDROXINITRATOS DE ZINCO (HNZ) COM PERCENTAGEM MOLAR DE COBRE DE (a) 10,0; (b) 1,0 E (c) 0,2%; E DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) COM PERCENTAGEM MOLAR DE COBRE (d) 10,0; (e) 1,0 E (f) 0,2%.....	46
FIGURA 20 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR DO (a) HDL COM 0,2 MOL% DE Cu^{2+} (HDL02) E (b) O ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO OCTAÉDRICO; E (c) ESPECTRO EXPERIMENTAL DO HIDROXINITRATO DE ZINCO COM 1,0 MOL% DE Cu^{2+} (HNZ1) E OS ESPECTROS SIMULADOS DO COBRE EM SÍTIO (e) OCTAÉDRICO, (f) TETRAÉDRICO E (d) A SOMA DE AMBOS.	48
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM 1,0 MOL% DE COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.	53
FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.	54
FIGURA 23 - ESPECTROS DE EPR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.	55
FIGURA 24 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON BENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS.	56
FIGURA 25 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON O-CLOROBENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS.	57

- FIGURA 26 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON O- IODOBENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS..... 57
- FIGURA 27 - ESQUEMA DA FUNCIONALIZAÇÃO DE ÍONS O- CLOROBENZOATO NOS OCTAEDROS E TETRAEDROS DE ZINCO ENTRE AS LAMELAS DE HIDROXINITRATO DE ZINCO 59
- FIGURA 28 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM SOLUÇÃO DE (b) ADIPATO, (c) AZELATO E (d) BENZOATO; E (e) DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM SOLUÇÃO DE (f) ADIPATO E (g) AZELATO. 62
- FIGURA 29 - PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO HNZ02 TRATADO NA SOLUÇÃO DE (a) ADIPATO E (b) AZELATO E DO HDL02 TRATADO NA SOLUÇÃO DE (c) ADIPATO E (d) AZELATO. 65
- FIGURA 30 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO E SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO COM OS ÍONS (b) ADIPATO, (c) AZELATO E (d) BENZOATO; E DO (e) HDL02 E SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO COM OS ÍONS (f) ADIPATO, (g) AZELATO. 68
- FIGURA 31 - AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR NA REGIÃO DAS BANDAS DOS ESTIRAMENTOS DO CARBOXILATO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM (a) ADIPATO, (b) AZELATO E (c) BENZOATO; E DO HDL02 INTERCALADO COM (d) ADIPATO E (e) AZELATO. 68
- FIGURA 32 – (I) ESPECTROS DE NMR EM ESTADO SÓLIDO DE ^{13}C DO (a) ÁCIDO ADÍPICO E SEU ÂNION INTERCALADO (b) NO HDL02 E (c) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO; E DO (d) ÁCIDO AZELÁICO E SEU ÂNION INTERCALADO (e) NO HDL02 E (f) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO. (II) AMPLIAÇÃO DAS REGIÕES CORRESPONDENTES AO SINAL DE ^{13}C CARBOXÍLICO NOS ESPECTROS DO (a) ÁCIDO ADÍPICO E SEU ÂNION INTERCALADO (b) NO HDL02 E (c) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO; E DO (d) ÁCIDO AZELÁICO E SEU ÂNION INTERCALADO (e) NO HDL02 E (f) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO..... 70
- FIGURA 33 - ESPECTROS DE EPR COLETADOS A TEMPERATURA AMBIENTE DO (a) HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E SEUS DERIVADOS COM ÍONS (b) ADIPATO E (c) AZELATO; E DO (d) HIDROXINITRATO DE ZINCO E SEUS DERIVADOS COM ÍONS (e) ADIPATO, (f) AZELATO E (g) BENZOATO..... 73
- FIGURA 34 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR COLETADO À TEMPERATURA AMBIENTE (a) DO HNZ02 E O ESPECTRO SIMULADO (b) FORMADO PELA SOMA DO ESPECTRO DO Cu^{2+} NOS SÍTIOS (c) TETRAÉDRICOS E (d) OCTAÉDRICOS. 75
- FIGURA 35 - ARRANJOS PROPOSTOS PARA OS DERIVADOS DO HDL02 INTERCALADOS COM ÍONS (a) ADIPATO E (b) AZELATO..... 76
- FIGURA 36 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR (a) DO HNZ02 INTERCALADO COM BENZOATO E A SIMULAÇÃO DO

ESPECTRO DE COBRE EM SÍTIO (d) TETRAÉDRICO, (c) OCTAÉDRICO E (b) A SOMA DE AMBOS.	77
FIGURA 37 - ARRANJOS PROPOSTOS PARA OS DERIVADOS DO HNZ02 INTERCALADO COM ÍONS (a) ADIPATO, (b) AZELATO E (c) BENZOATO.	79
FIGURA 38 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO COLETADA A 80 kV DO HDL02 TRATADO COM ÍONS ADIPATO.	80
FIGURA 39 - (a,b) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DO DERIVADO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COM OS ÍONS AZELATO.	81
FIGURA 40 - (a-d) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.	81
FIGURA 41 – (a-c) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DOS PRODUTOS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO APÓS REAÇÃO COM OS ÍONS ADIPATO.	82
FIGURA 42 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DOS PRODUTOS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO APÓS REAÇÃO COM OS ÍONS AZELATO.	83
FIGURA 43 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (a) DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL), (b) DO PRODUTO DA INTERCALAÇÃO (HDL-DDON) E (c) DO DIAQUODIOXALATO OXONIÓBATO(V) DE AMÔNIO (DDON).	88
FIGURA 44 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE, PRÉ-INTERCALADO COM ÍONS AZELATO E (b) DO PRODUTO DEPOIS DO TRATAMENTO COM A SOLUÇÃO DO DDON DA MATRIZ DOPADA E (c) SEM DOPAGEM DE COBRE.	88
FIGURA 45 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E (b) O PRODUTO DA TROCA COM O DDON, ASSIM COMO (c) DO REAGENTE DDON.	90
FIGURA 46 - ESPECTROS FTIR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE, PRÉ-INTERCALADO COM ÍONS AZELATO E (b) DO PRODUTO DEPOIS DO TRATAMENTO COM A SOLUÇÃO DO DDON DA MATRIZ DOPADA E (c) SEM DOPAGEM DE COBRE E (d) DO REAGENTE DDON.	91
FIGURA 47 - ESPECTROS RAMAN DO (a) COMPLEXO DDON (b) INTERCALADO NO HDL (HDL-DDON) (c) E O PRODUTO DA CALCINAÇÃO A 1000 °C DO HDL-DDON.	94
FIGURA 48 - ESPECTRO RAMAN (a) DA MATRIZ HNZ-AZEL E (b) DO HNZ-AZEL-DDON CALCINADO.	95
FIGURA 49 - (a) ESPECTRO DE EPR DO HDL-DDON E (b) SEU ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO OCTAÉDRICO; E DO (c) HNZ-AZEL-DDON E O ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO (d) OCTAÉDRICO E (e) TETRAÉDRICO.	96
FIGURA 50 - ESPECTRO DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO DO (a) HDL-DDON E (b) DO HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.	98

FIGURA 51 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DE Zn 2p E Nb 3d NAS AMOSTRAS (a) HDL-DDON E (b) HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.....	99
FIGURA 52 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DE O 1s NAS AMOSTRAS (a) hDL-DDON E (b) HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.....	100
FIGURA 53 - CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DE ANÁLISE TERMO- DIFERENCIAL (DTA) DO (a) HDL-DDON E DO (b) HNZ-AZEL-DDON.	102
FIGURA 54 - ESPECTROS DE DRUV-VIS (a) DO DDON, (b) DO HDL, (c) DO HDL-DDON, (d) DO HNZ-AZEL E (e) HNZ-AZEL-DDON.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMBINAÇÕES ENTRE ÍONS POSSÍVEIS NA OBTENÇÃO DOS HDL. EX.: Ca/Al, Ni/Co, ETC, RESPEITANDO A DIFERENÇA DO RAO IÔNICO [10].	5
TABELA 2 - DIFERENÇAS ENTRE RAIOS IÔNICOS DOS METAIS PRESENTES EM HSD.	11
TABELA 3 - BANDAS DETECTADAS NO ESPECTRO DE FTIR PARA O ÍON NITRATO EM HSL.	19
TABELA 4 - QUANTIDADES DOS REAGENTES USADAS NA PREPARAÇÃO DAS MATRIZES.	42
TABELA 5 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE <i>SPIN</i> DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS HDL.	47
TABELA 6 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE <i>SPIN</i> DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS HNZ.	49
TABELA 7 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE <i>SPIN</i> DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DO HNZ1 E SEUS DERIVADOS.	58
TABELA 8 - DISTÂNCIAS CALCULADAS A PARTIR DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO, DO HDL02 E DOS DERIVADOS DE AMBOS.	63
TABELA 9 - CONTEÚDO DE ÁGUA E TEMPERATURAS MÉDIAS DE QUEIMA DE MATÉRIA ORGÂNICA (IDENTIFICADA PELO PICO EXOTÉRMICO).	66
TABELA 10 - COMPOSIÇÕES DOS DERIVADOS DOS COMPOSTOS LAMELARES.	66
TABELA 11 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE <i>SPIN</i> DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS COMPOSTOS LAMELARES.	74
TABELA 12 - POSIÇÕES DAS BANDAS DE ESTIRAMENTOS DO ÍON CARBOXILATO DETECTADAS NOS DERIVADOS DE INTERCALAÇÃO.	92
TABELA 13 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DOS ESPECTROS DE COBRE NO HNZ-AZEL-DDON.	97

LISTA DE ABREVIATURAS

DDON	Diaquodioxalatooxoniobato (V) de amonio
DRUV-vis	Espectroscopia ultravioleta-visível de reflectância difusa
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, com transformada de Fourier
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HDL-DDON	Hidróxido duplo lamelar intercalado com diaquodioxalatooxoniobato (V)
HNZ02	Hidroxinitrato de zinco dopado com 0,2 mol% de cobre
HNZ1	Hidroxinitrato de zinco dopado com 1,0 mol% de cobre
HNZ10	Hidroxinitrato de zinco dopado com 10,0 mol% de cobre
HNZ-Adip	Hidroxinitrato de zinco intercalado com íons adipato
HNZ-Azel	Hidroxinitrato de zinco intercalado com íons azelato
HNZ-Azel-DDON	Hidroxinitrato de zinco intercalado com íons azelato e o complexo ionizado diaquodioxalatooxoniobato (V)
HSD	Hidroxissal duplo
HSL	Hidroxissal lamelar
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SAED	Difração de elétrons em área seleccionada
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG/DTA	Análise termogravimétrica e termo-diferencial
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
XRD	Difração de raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ESTRUTURA DOS HIDROXISSAIS LAMELARES	3
2.2 CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL	6
2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS HSLs TROCADORES ANIÔNICOS	8
2.2.1.1 O hidroxinitrato de cobre.	8
2.2.1.2 O hidroxinitrato de zinco	9
2.2.2 Incorporação de contra-íons nos HSL	10
2.3. SÍNTESES	10
2.3.1 Óxido + sal	10
2.3.2 Sal + uréia (solução)	11
2.3.4 Sal + álcali	13
2.3.5 Métodos alternativos	13
2.3.5.1 Aquecimento de acetatos metálicos	13
2.3.5.2 Reações hidrotérmicas	14
2.3.5.3 Hidrólise em meio de polióis	15
2.4. ESTUDOS DE MORFOLOGIA	16
2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	17
2.5.1 Íons nitrato	18
2.5.2 Carboxilatos	21
2.5.3 Sulfato	22
2.5.4 Carbonato	23
2.6. ANÁLISE TÉRMICA	23
2.7. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	24
2.8. PROPRIEDADES E POSSÍVEIS APLICAÇÕES	24
2.8.1 Retenção seletiva de ânions	25
2.8.2 Incorporação topotática de cátions divalentes	26
2.8.4 Precursores de óxidos metálicos	28
2.8.5 Nanopartículas metálicas	29
3 PROPOSTA OU HIPÓTESE	31
4 OBJETIVOS	34
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS	36
5.1 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISE	36
5.1.1. Ressonância magnética nuclear (NMR)	36
5.1.2. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	38
5.2 EQUIPAMENTOS	39
6 RESULTADOS	41
6.1 SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, E UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Zn/Al DOPADOS COM Cu^{+2} COMO ÍON Sonda, PARA ESTUDOS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	41
6.1.1. Síntese	41
6.1.2. Discussão	42
6.1.2.1 Seleção do pH de síntese do hidroxinitrato de zinco	42

6.1.2.1.1 Difração de raios-X.....	42
6.1.2.1.2 Espectroscopia FTIR	43
6.1.2.2 Difração de raios-X dos HNZs e HDLs dopados com cobre.....	44
6.1.2.3 Espectroscopia FTIR dos HNZs e HDLs dopados com cobre	45
6.1.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	46
6.1.3 Conclusões parciais	50
6.2 ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DA FUNCIONALIZAÇÃO DE ÍONS CARBOXILATO NO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM Cu^{+2}	52
6.2.1 Experimentos	52
6.2.1.1 Modificação com ácidos carboxílicos aromáticos	52
6.2.2 Discussão	52
6.2.2.1 Difração de raios-X.....	52
6.2.2.2 Espectroscopia FTIR	53
6.2.2.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	54
6.2.3. Conclusões parciais	59
6.3 ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DE HIDROXINITRATO DE ZINCO E UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Zn/Al- NO ₃ COM ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS.	61
6.3.1. Experimentos	61
6.3.1.2 Intercalações	61
6.3.2. Discussão.....	61
6.3.2.1 Difração de raios-X.....	61
6.3.2.2 Análise térmica	63
6.3.2.4 Espectroscopia FTIR	67
6.3.2.4 Ressonância magnética nuclear de ¹³ C em estado sólido	69
6.3.2.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	72
6.3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão.....	80
6.3.3. Conclusões parciais	84
6.4 INTERCALAÇÃO DE DIAQUODIOXALATO OXONIÓBATO (V) DE AMÔNIO EM UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E UM HIDROXISSAL LAMELAR.....	86
6.4.1. Experimentos	86
6.4.1.1 Matrizes	86
6.4.1.2. Intercalações	86
6.4.2. Discussão.....	87
6.4.2.1 Difração de raios-X.....	87
6.4.2.2 Espectroscopia FTIR	89
6.4.2.3 Espectroscopia Raman.....	93
6.4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	95
6.4.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X	97
6.4.2.6 Análise térmica	101
6.4.2.7 Espectroscopia UV-Vis de refletância difusa (DRUV-vis)	103
6.4.3. Conclusões parciais	104
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
8 ETAPAS FUTURAS	107
REFERÊNCIAS	108
ANEXOS	120
ARTIGOS PUBLICADOS	120
ARTIGOS SUBMETIDOS	120
CAPÍTULO DE LIVRO	120

CONGRESSOS	121
INDEXAÇÃO DAS REFLEXÕES DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO	122

1 INTRODUÇÃO

Os compostos lamelares devem seu nome às unidades estruturais que os compõem, sendo lamelas que possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e que se empilham na direção “c” (direção basal). As lamelas empilhadas se mantêm unidas através de interações fracas, sendo do tipo de van der Waals para o caso de lamelas neutras ou interações eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas [1,2].

As estruturas deste tipo são utilizadas em reações de intercalação, porque os espaços entre as lamelas podem alocar espécies químicas (cátions, ânions, átomos, moléculas neutras e até macromoléculas) mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) [2,3].

Uma classificação dos compostos lamelares pode ser feita em base à natureza elétrica das lamelas: i) os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, como são os calcogenetos e alguns argilominerais [1,4-6]; ii) os que possuem lamelas neutras, como o grafite, fosfatos, fosfonatos, talco, ácidos silícicos e hidróxidos simples lamelares [2,7-9]; iii) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) [10-13].

Dentro do grupo de compostos com lamelas de cargas positivas ou trocadores aniônicos, os hidróxidos duplos lamelares são os mais conhecidos, sendo diversos os trabalhos que detalham a síntese, propriedades físico-químicas, modificação química superficial e aplicações como agentes de reforço em polímeros, suportes enzimáticos, agentes para remoção de poluentes em águas, liberadores controlados de medicamentos, pesticidas organoclorados, etc [10,14-17].

Outro grupo com lamelas carregadas positivamente são os hidroxissais lamelares. Sobre eles, recentemente uma série de trabalhos tem sido publicados, relacionados com a síntese, caracterização, resolução estrutural por difração de raios-X [12,18-21] e decomposição térmica [22-30]. A capacidade de troca iônica dos HSLs foi descrita em 1993 [31] e a partir dessa data têm surgido mais estudos de intercalação utilizando os HSLs como matrizes hospedeiras. Contudo ainda são muitos os fenômenos de intercalação em relação ao tipo de interação entre a matriz (hóspede) e as espécies intercaladas (hospedeiros) [11], sendo mais escassos ainda, os trabalhos que propõem aplicações dos HSLs ou de seus derivados.

O foco da revisão bibliográfica é apresentar as descrições de estrutura, classificação, síntese e as técnicas utilizadas para caracterizar os compostos lamelares, assim como alguns dos escassos exemplos que mostram as possíveis aplicações dos HSL.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ESTRUTURA DOS HIDROXISSAIS LAMELARES

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares são consideradas como derivadas do hidróxido de magnésio, conhecido também como o mineral brucita, o qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês, ferro, cobalto e níquel [9,32]. A estrutura da brucita consiste de lamelas formadas de octaedros levemente distorcidos cujo centro é ocupado por cátions Mg^{2+} , coordenados por seis grupamentos hidroxila situados nos vértices, de tal forma que cada cátion aporta + 1/3 de carga em cada hidroxila. Por outro lado, cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, aportando $-1/3$ da carga em cada cátion, sendo os octaedros ligados pelas arestas resultando em lamelas eletricamente neutras [10,33] (Figura 1).

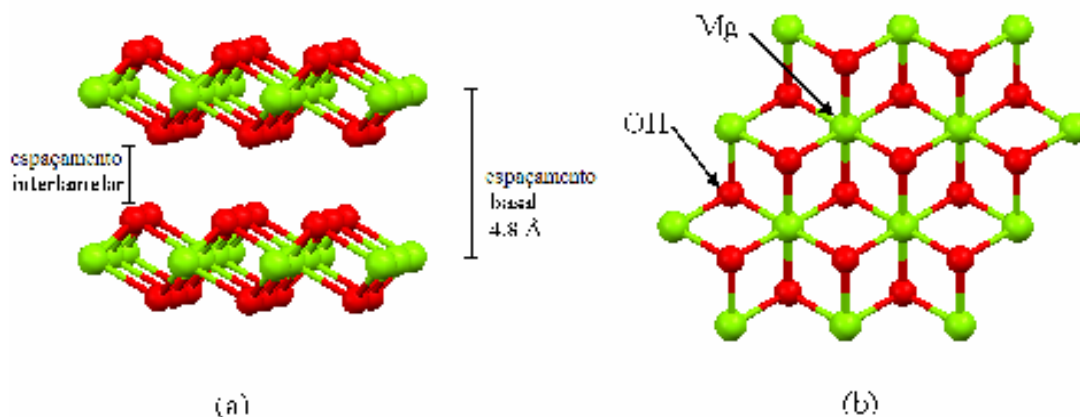


FIGURA 1 - ESTRUTURA DA BRUCITA. (a) VISÃO LATERAL; (b) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].

Este cálculo de equilíbrio de cargas é baseado no princípio de valências eletrostáticas de Pauling (2º postulado), o qual indica que em uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das

ligações eletrostáticas de valência provenientes de cada cátion, nos centros dos poliedros que o formam. Isto é, que a estrutura será estável quando a soma das forcas das ligações eletrostáticas que o atingem seja igual ao valor da carga desse ânion [33].

A estrutura da brucita pode sofrer mudanças na composição, com alterações sutis na sua estrutura, quando um metal trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente alguns dos cátions Mg^{2+} , gerando um excesso de carga nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares. Os compostos resultantes, chamados hidróxidos duplos lamelares (HDLs), possuem uma formulação genérica $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{3+} e M^{2+} são os cátions metálicos e A é um ânion com carga n^- [10,16,17] (Figura 2). As combinações possíveis de cátions nas lamelas podem ser observadas na tabela 1.

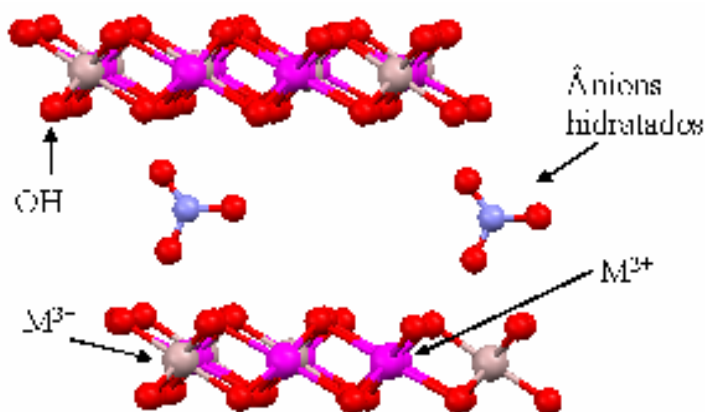


FIGURA 2 - ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].

Além da substituição isomórfica dos cátions em estruturas do tipo brucita, também é possível que uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas sejam ocupados por outros ânions (Figura 3B) ou por moléculas de água, o que exigiria a presença dos contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions (Figura 3A). O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), que são representados pela fórmula

genérica $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion metálico (por exemplo, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e A o ânion de carga n^- , denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto [19,20], nitrato [19], sulfato [36,37] e acetato [38,39].

TABELA 1 - COMBINAÇÕES ENTRE ÍONS POSSÍVEIS NA OBTENÇÃO DOS HDL. EX.: Ca/Al, Ni/Co, ETC, RESPEITANDO A DIFERENÇA DO RAIÃO IÔNICO [10].

Cátion M^{III}	Cátion M^{II}	Diferença de raios iônicos (Å)
Al	Mg	0,15
	Zn	0,23
	Ni	0,19
	Co	0,21
	Cu	0,21
	Ca	0,48
Cr	Cu	0,08
	Zn	0,10
Fe	Mg	0,02
	Co	0,08
	Ca	0,35

É importante salientar, que na literatura este tipo de compostos tem sido definido com o termo de hidróxido de metal simples lamelar (do inglês *Layered Single-Metal Hydroxide, LSH*) [40], talvez pela proximidade com o termo hidróxido duplo lamelar (HDL). Já outros autores preferem nomear os compostos como α - $Ni(OH)_2$ e α - $Co(OH)_2$, quando existem contra-íons que não estão ligados diretamente às lamelas, os quais inicialmente estariam formadas pelo hidróxido simples [41-47].

Os hidroxissais também podem conter dois tipos de cátions divalentes nos sítios octaédricos. O composto que resulta é chamado de hidroxissal duplo (HSD) e a sua composição é descrita pela fórmula: $M^a_{1-x}M^b_x(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; onde M^a e M^b são cátions divalentes e A, o contra-íon de carga n^- . Mais raramente, têm sido reportados hidroxissais com três diferentes cátions [48].

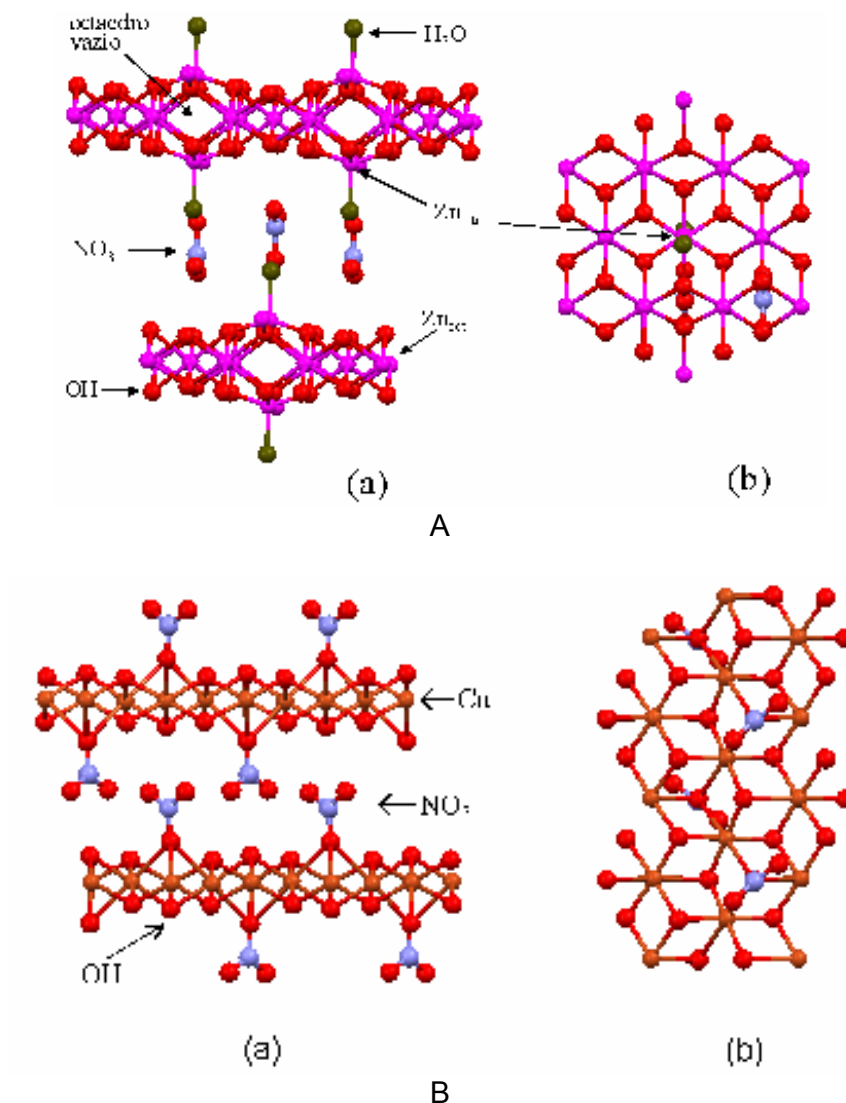


FIGURA 3 - ESTRUTURAS (A) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO E (B) HIDROXINITRATO DE COBRE. (a) VISÃO LATERAL; (b) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].

2.2 CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL

Analisando detalhadamente as formas em que os HSLs podem se organizar para dispor os cátions, hidroxilas, contra-íons e moléculas de água, observou-se que as possibilidades estão restritas a dois tipos de estruturas principais. Os modelos teóricos para classificar tais estruturas foram propostos por Louër e colaboradores [12], os quais são baseados no empilhamento característico de hidroxinitratos de níquel e zinco e que são válidos para outros HSLs que

envolvam a presença de cátions divalentes, com raios próximos aos do níquel e zinco. A estrutura do tipo I inclui HSL com camadas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (Figuras 3B e 4).

As estruturas do tipo II possuem uma camada de cátions octaedricamente coordenados, sendo que uma parte deles se desloca para posições tetraédricas, formando outras camadas catiônicas. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contra-íons, o que formaria uma estrutura tipo IIa (Figuras 4 e 5), ou por moléculas de água para formar estruturas tipo IIb (Figuras 3A e 4).

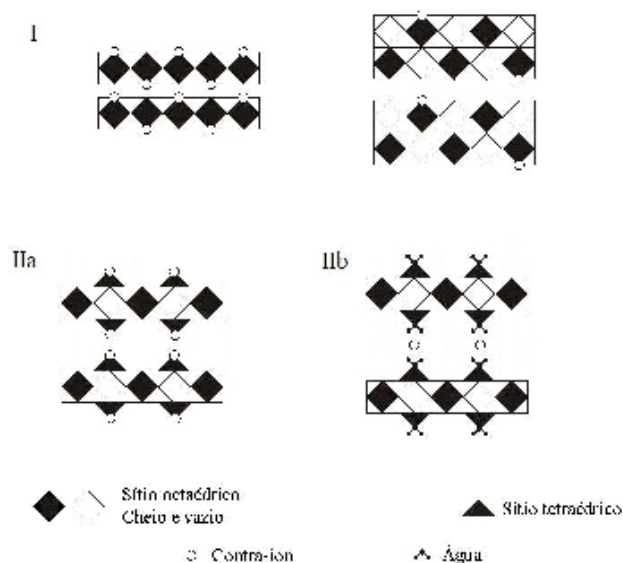


FIGURA 4 - ESTRUTURAS DO TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICAÇÃO DE LOUËR [12].

Exemplos de HSL com as respectivas diferentes estruturas [12]:

Tipo I: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tipo IIa: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$

Tipo IIb: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

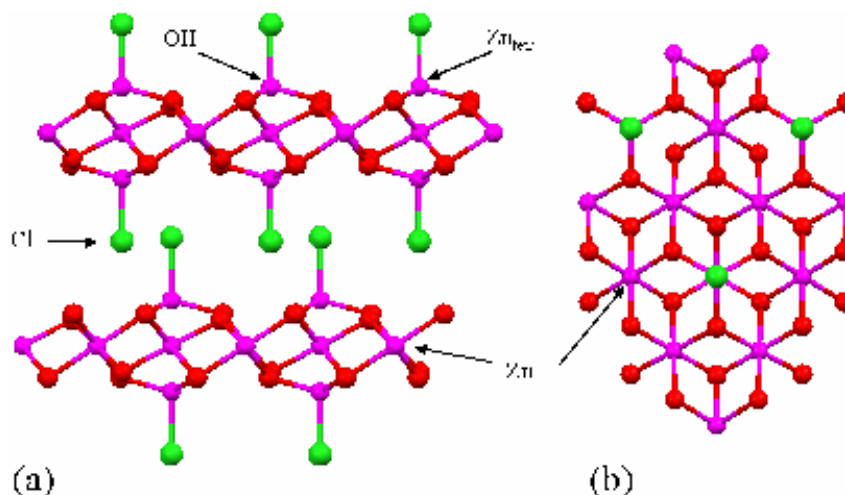


FIGURA 5 - ESTRUTURA DO HIDROXICLORETO DE ZINCO COM OS ÍONS CLORETO LIGADOS ÀS LAMELAS PRINCIPAIS. VISÃO (a) LATERAL E (b) SUPERIOR DA LAMELA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [34]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [35].

2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS HSLs TROCADORES ANIÔNICOS

Uma das primeiras características detectadas nos HSL é a capacidade de troca do contra-íon, fato que foi reportado nos trabalhos pioneiros de resolução estrutural desses compostos [19,20] e confirmado posteriormente com uma série de diversos HSLs [31]. Para efeitos práticos, Newmann e Jones [11] classificaram os HSL com capacidade de troca iônica, em duas grandes famílias, a saber: i) do tipo do hidroxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e ii) do tipo hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) cujas características são descritas a seguir:

2.2.1.1 O hidroxinitrato de cobre.

O hidroxinitrato de cobre (Figura 3B) encontrado na natureza, na forma do mineral Gerhardita, possui uma estrutura ortorrômbica e quando sintetizado em laboratório, é obtido com a estrutura monoclinica [49]. A lamela principal é do tipo brucita, com íons Cu^{2+} nos centros dos octaedros, os quais podem ser de dois tipos: i) Cu(1), que são coordenados nas posições equatoriais por 4 OH^- , com distâncias de ligação Cu-O médias de 1,98 Å e 2 oxigênios axiais dos íons nitrato, com distâncias de 2,54 e 2,35 Å. ii) Cu(2), coordenados por 4 OH^- com distância de

ligação média de 2,00 Å e nas posições apicais estão alocados uma hidroxila e um oxigênio do íon nitrato à distâncias de 2,29 e 2,44 Å, respectivamente. O poliedro do cátion Cu(2) é menos distorcido que o do Cu(1).

A estrutura de cada lamela é formada de unidades $[\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}\text{ONO}_{0.5}]^{2+}$, pseudo-hexagonais [50], onde a distorção do poliedro favorece a estabilização energética pelo efeito Jahn-Teller. Hidroxissais com estruturas semelhantes ao $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, são o $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ [50], $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [11], $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{A}^-)$ ($\text{A} = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$, CH_3COO^-) [51] e $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [52].

2.2.1.2 O hidroxinitrato de zinco

A estrutura do $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tipo IIb da classificação de Louër) consiste no empilhamento de lamelas do tipo brucita paralelas ao plano 001 da cela monoclinica [53] e pode ser considerada uma variação da estrutura hipotética do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lamelar do grupo C_6 ou do tipo CdI_2 (Figura 3A).

Uma camada de octaedros aloca 3/4 dos cátions metálicos e cada octaedro ocupado compartilha as suas arestas com 2 octaedros desocupados e 4 ocupados. A fração restante dos átomos de zinco é alocada em sítios tetraédricos posicionados em ambos os lados de cada octaedro vazio. Três vértices do tetraedro estão ocupados por íons hidróxido pertencentes à folha de octaedros e o quarto é ocupado por uma molécula de água. A camada principal fica positivamente carregada: $[\text{Zn}_3^{\text{oct}}(\text{OH})_8\text{Zn}_2^{\text{tetr}}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ e as lamelas estão empilhadas de maneira que a segunda lamela se desloca através do plano [001], a uma distância $b/2$.

Para compensar a carga, os íons nitrato estão alocados entre as lamelas rígidas sem se coordenar diretamente ao átomo de zinco, o que facilita o seu deslocamento em reações de troca iônica, em comparação com os HSLs, nos quais o íon nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação [11,54]. As lamelas principais são, portanto, mantidas juntas por ligações de hidrogênio: dois átomos de oxigênio do íon nitrato estabelecem uma ligação de hidrogênio com moléculas de

água, sendo que o terceiro forma uma ligação com duas hidroxilas da lamela.

HSLs formados por lamelas principais com M^{2+} coordenados octaédrica e tetraedricamente são observados no $Co_7(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ [51] e $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$ [55], sendo que o último composto possui o contra-íon ligado diretamente às lamelas.

2.2.2 Incorporação de contra-íons nos HSL

A fim de explicar a presença de contra-íons nas estruturas dos hidroxissais, Rajamathi e Kamath [13] descrevem dois mecanismos de incorporação de íons nitrato numa matriz do hidróxido de cobalto. A primeira via se refere à substituição parcial de íons hidróxido por íons nitrato, os quais ficariam coordenando diretamente ao cátion como nas estruturas tipo I. A segunda opção é a incorporação do íon nitrato no espaçamento interlamelar. As hidroxilas mantêm os seus sítios originais, mas: i) poderiam ser protonadas parcialmente, como demonstrado no equilíbrio da equação 1 [42].



ii) também pode ocorrer um deslocamento parcial de M^{2+} octaédricamente coordenado a sítios tetraédricos [19,45], formando lamelas do tipo $[M^{Octa}_{1-x}M^{Tetra}_x(OH)_{2-x}(H_2O)_x]^{x+}$;

iii) em metais com mais de um estado de oxidação como o cobalto, pode ocorrer uma oxidação do Co^{II} a Co^{III} , o que levaria à formação de estruturas tipo hidrotalcita como foi descrito para os HDLs.

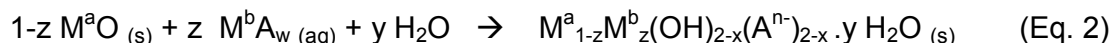
2.3. SÍNTESES

2.3.1 Óxido + sal

Uma rota comum para a síntese de HSLs consiste em hidrolisar um sal

hidratado de um metal divalente na presença de um óxido metálico, que funciona como agente de hidrólise [56]. Dependendo dos metais presentes no óxido e no sal, a reação pode formar um HDL se um dos metais é trivalente, ou um HSL, se o metal (ou metais) contido no reagente é (são) divalente(s).

Reagindo um óxido MO com uma solução do mesmo metal divalente M^{2+} , forma-se um HSL de composição $M(OH)_{2-x}(A^{n-})_{2-x/n} \cdot yH_2O$. Quando usado um outro metal divalente, sendo no óxido ou no sal empregado na solução, o composto obtido é um hidroxissal duplo (HSD) com a composição $M_{1-z}Me_z(OH)_{2-x}(A^{n-})_{2-x/n} \cdot yH_2O$ [31] (Equação 2).



Uma condição para se ter sucesso na síntese de um HSD é a diferença entre os raios iônicos dos íons metálicos M^a e M^b , que não devem ser maiores que 0,05 Å (tabela 2). Nos HDLs, a diferença entre os íons pode ser maior (tabela 1). Este procedimento tem sido usado no preparo de uma série de hidroxissais duplos (HSDs) e hidroxissais lamelares (HSLs), como o hidroxinitrato de zinco [19,31,57] e hidroxinitrato de cobre [49,57].

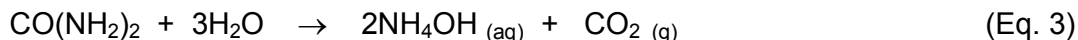
TABELA 2 - DIFERENÇAS ENTRE RAIOS IÔNICOS DOS METAIS PRESENTES EM HSD.

M	Me	Diferença (Å)	Referência
Zn^{2+}	Co^{2+}	0,02	[27,58]
Zn^{2+}	Ni^{2+}	0,05	[31]
Zn^{2+}	Cu^{2+}	0,02	[29,50]
Ni^{2+}	Cu^{2+}	0,03	[31]
Cu^{2+}	Co^{2+}	0,00	[22,58,59]
Mg^{2+}	Co^{2+}	0,06	[24,58]
Cd^{2+}	Cu^{2+}	0,25	[59]
Cu^{2+}	Mg^{2+}	0,06	[60]
Co^{2+}	Ni^{2+}	0,02	[58,61]

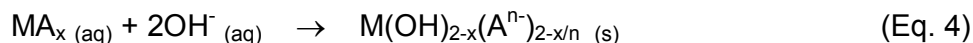
2.3.2 Sal + uréia (solução)

Stählin [19] propõe a reação da uréia em solução de nitrato de zinco para

formar monocristais de hidroxinitrato de zinco que pudessem ser utilizados na resolução estrutural por difração de raios-X. A hidrólise da uréia proporciona as hidroxilas que reagirão com o sal em solução de acordo com a equação 3 (precipitação em meio homogêneo) [62].



Registros deste procedimento são menos freqüentes [19,44,53,62] porém este processo tem sido aplicado para o preparo de HSLs, que requeiram um tipo de metal dissolvido na solução (Eq. 4).



A decomposição da uréia, além de fornecer íons hidróxido ao cátion metálico, libera CO_2 que por sua vez pode se transformar no íon carbonato, em água. Esse íon pode aparecer como contaminante no produto final [63] quando se estejam procurando outros contra-íons com carga menor como o cloreto ou nitrato, mas poderia ser vantajoso, quando o contra-íon desejado fosse o próprio carbonato [64,65].

2.3.3 Reação no estado sólido (Química verde)

Existe uma técnica que de forma idêntica ao procedimento anterior, requer a decomposição da uréia para a geração de íons hidróxido, porém a quantidade de água é reduzida ao mínimo, de tal modo que permita misturar os reagentes para formar uma pasta, que em inglês é chamada de *melt reaction*, por ser semelhante a um material fundido. Estas reações começaram a ser estudadas recentemente devido à procura por processos que reduzam ou eliminem o uso de solventes e sejam desta forma ecologicamente corretos.

Para exemplificar uma síntese deste tipo, pode-se mencionar a obtenção

do hidroxinitrato de cobalto, onde partindo do sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se acrescenta uréia e uma quantidade mínima de água à uma mistura de nitrato de cobalto e uréia, de tal forma que a água facilite a difusão dos reagentes, pois a difusão é uma das etapas importantes que determinam a formação do composto [13]. A água também é indispensável na reação de decomposição da uréia, que gera os íons hidróxido que formarão o hidroxissal. Esta técnica demonstrou ter vantagens tais como a alta seletividade dos produtos e a eliminação de etapas de extração e/ou purificação [66], além de que permite obter compostos com alto grau de cristalinidade [13,63].

2.3.4 Sal + álcali

O método mais comum de síntese de HSLs, descritos na literatura, é a precipitação a partir de uma solução contendo um sal do cátion desejado com uma solução alcalina. Embora seja um dos métodos mais práticos, a relação molar entre a base e o(s) cátion(s) divalente(s) e a taxa de adição da base devem ser controladas a fim de obter uma composição, estrutura e morfologia específica.

De maneira geral, este método facilita a síntese rápida de grandes quantidades de material, porém o tamanho dos cristais é limitado, sendo que as publicações que relatam os maiores cristais obtidos por esta técnica são de hidroxinitrato de cobre, os quais atingem 1 μm mediante o controle da taxa de dosagem da base, que é extremamente controlada, [62], ou de 5 μm , para o hidroxiacetato de cobre precipitado com solução de NaOH [39].

2.3.5 Métodos alternativos

2.3.5.1 Aquecimento de acetatos metálicos

Um método alternativo para a obtenção dos hidroxiacetatos lamelares, consiste no aquecimento de soluções de acetato do metal desejado. As temperaturas variam de 50 a 75 °C, como no caso da síntese de hidroxiacetato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Ac}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [67], ou até 130 °C como na síntese de hidroxiacetatos

mistos de Ni/Zn [38] ou 150 °C para hidroxiacetatos de Ni/Cu [68]. Com esta técnica é possível que ocorra a formação de óxidos metálicos, portanto, para cada acetato deve ser feita uma avaliação para determinar a temperatura limite de formação do hidroxiacetato. Na síntese do hidroxiacetato de Ni/Cu, acrescenta-se H_2O_2 para evitar a formação de CuO [68].

Contudo, a técnica pode ter vantagens, como no caso do crescimento epitaxial de hidroxiacetato de níquel e zinco, mediante este método a relação dos metais determina a direção do crescimento das lamelas sobre um substrato de vidro. Para $Zn/Ni = 0,2$, as lamelas crescem preferencialmente perpendiculares ao substrato, enquanto para $Zn/Ni = 10$, as lamelas crescem paralelamente ao substrato [38]. Além do mais, os filmes epitaxiais são capazes de trocar os ânions, quando tratados com soluções de haletos ou nitrato de potássio, mantendo a orientação das lamelas, como esquematizado na Figura 6.

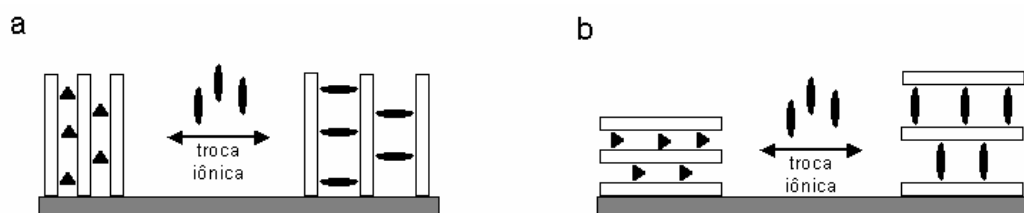


FIGURA 6 - A ORIENTAÇÃO DO CRESCIMENTO DOS CRISTAIS HIDROXIACETATO Zn/Ni (a - PERPENDICULAR; b - PARALELO) AO SUBSTRATO DE VIDRO, A QUAL É MANTIDA APÓS A REAÇÃO DE TROCA IÔNICA.

2.3.5.2 Reações hidrotérmicas

Os tratamentos hidrotérmicos são aqueles em que os reagentes são tratados a temperaturas acima do ponto de ebulição da água, para isto o sal do metal divalente é dissolvido em água junto com a base ou uréia, em um recipiente que possa ser fechado hermeticamente e suportar a pressão gerada pelo aquecimento da água. À elevadas temperaturas, os efeitos que a água sofre como solvente, são a diminuição da constante dielétrica e da viscosidade e o aumento de k_w [69]. Esses efeitos favorecem as interações eletrostáticas e aceleram o processo de maturação dos cristais. Os produtos submetidos a este tratamento geralmente

possuem alto grau de cristalinidade e apresentam cristais de maiores dimensões em comparação aos que seriam obtidos pela precipitação em meio alcalino [70,71].

O procedimento prático para realizar as reações hidrotérmicas consiste em colocar diretamente a autoclave em uma mufla ou estufa [63,72], a temperatura, porém deve ser um fator controlado, porque dela dependem a composição e morfologia dos cristais [72].

Alguns autores têm estudado o efeito do aquecimento por meio de microondas [71]. Nesse último caso, detectou-se que a qualidade dos cristais é melhorada e a velocidade de crescimento dos compostos lamelares é aumentada [73]. O $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, cresce duas vezes mais rápido quando se utilizam microondas, do que com tratamento hidrotérmico convencional [74]. O grau de cristalinidade também melhora com o aumento da potencia aplicada, como demonstrado para a síntese de um HDL, onde com uma potência de 600W são produzidos cristais de melhor qualidade do que com 200 e 400 W [75].

2.3.5.3 Hidrólise em meio de polióis

O método sol-gel já foi reportado para obtenção de hidroxiacetatos de zinco, cobalto e níquel [76]. Primeiramente, foram preparados os alcoxi-acetatos partindo-se de acetatos comerciais hidratados dos metais, os quais foram dissolvidos à quente para se obter a total solubilização em dietilenoglicol, 1,2-propanodiol ou etanol. Os supostos alcoxiacetatos formados foram então submetidos ao processo de hidrólise pela adição de 110 mL de água. Nesta técnica o principal fator a ser controlado é a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) de forma a que se obtenha o produto desejado. Esse fator é mais fácil de controlar do que o pH, controlado através de métodos clássicos. Em adição a essa vantagem, o íon carbonato não é observado nos compostos, evitando-se um dos mais comuns problemas na síntese de hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares. A desvantagem da

metodologia descrita acima é a baixa cristalinidade dos compostos obtidos e a dificuldade de obtenção de monocristais para caracterização estrutural.

2.4. ESTUDOS DE MORFOLOGIA

Os estudos de morfologia realizados por microscopia eletrônica têm sido aplicados como parte das caracterizações de HSLs, já que deles dependerão algumas propriedades relacionadas à superfície e conseqüentemente as aplicações, como é o caso de agentes de reforço em matrizes poliméricas. As morfologias dos HSLs são semelhantes a rosetas ou plaquetas hexagonais, morfologias que geralmente adotam os hidróxidos simples lamelares [8,69,77], os HDLs com cátions M^{2+}/M^{3+} [78,79] ou M^{3+}/M^+ [80]; embora também existam casos da presença de bastões [77,81] ou fitas, como é o caso do hidróxido de magnésio [82].

Um dos primeiros estudos de morfologias do hidroxinitrato de cobre obtido pela técnica de precipitação controlada com hidróxido de sódio [83], concluiu que quando a relação $[NaOH]/[Cu(NO_3)_2]$ é de 1,0 a 1,5 e a temperatura de 20°C, precipita um material azul esverdeado, identificado como hidroxinitrato de cobre, na forma de plaquetas hexagonais (Figura 7a).

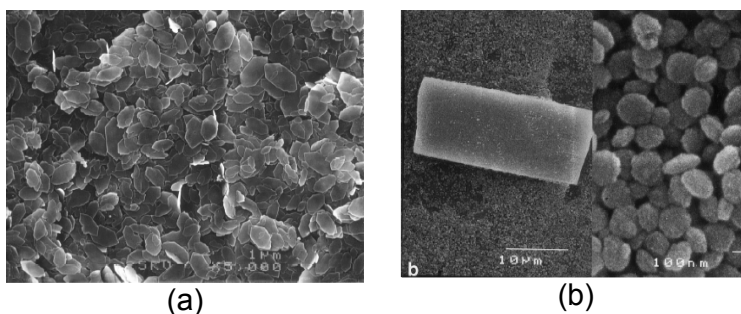


FIGURA 7 - PLAQUETAS DE HIDROXINITRATO DE COBRE PRECIPITADAS COM RAZÃO MOLAR $[NaOH]/[Cu(NO_3)_2]$ DE 1,0 (A) E 1,9 (B) [83].

A temperatura desempenha um papel importante sobre sua morfologia, pois utilizando a mesma relação molar, mas efetuando a precipitação a 90°C, o produto resultante consiste de elipsóides de CuO, semelhantes daqueles que são

obtidos quando a reação ocorre à temperatura ambiente, quando se utiliza uma relação molar $[\text{NaOH}]/[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 1,9$ (Figura 7a). No segundo caso ocorre a formação parcial de hidroxinitrato de cobre na forma de cilindros de aproximadamente 20 μm de comprimento (Figura 7b).

Durante a síntese de hidroxinitrato de cobre por decomposição gradual de uréia a 90°C, os cristais crescem lentamente permitindo a formação de plaquetas com até 10 μm de diâmetro (Figura 8a) [62]. Por sua vez, o hidroxiacetato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Ac}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtido por titulação de uma solução de acetato de cobre com hidróxido de sódio também forma plaquetas semelhantes às do hidroxinitrato de cobre, de aproximadamente 5 μm (Figura 8b), que após a reação de troca iônica com íons benzoato, formam-se fibras de 10 μm de comprimento e 0,5 μm de diâmetro (Figura 8c) [39]. A modificação direta de hidróxido simples como o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ com ácido benzóico também leva à formação de fibras [84].

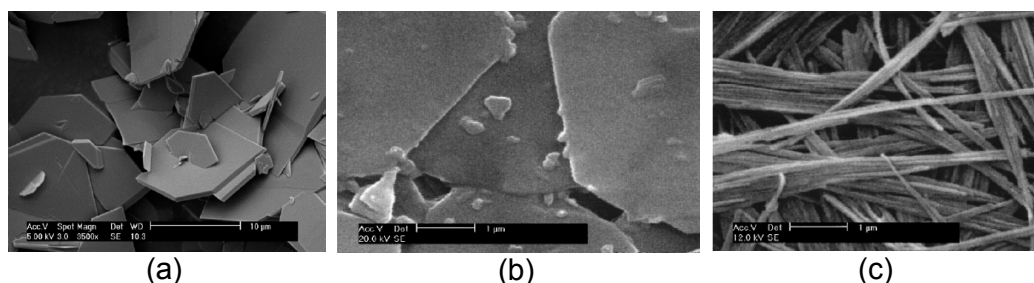


FIGURA 8 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO (a) HIDROXINITRATO DE COBRE OBTIDO MEDIANTE HIDRÓLISE DA URÉIA [62]. (b) HIDROXIACETATO DE COBRE E (c) TRATADO COM ÁCIDO BENZÓICO [39].

O hidroxinitrato de magnésio é um hidroxissal que facilmente hidrolisa em água, gerando $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Entretanto tolera tratamentos hidrotérmicos e cresce formando agulhas com dimensões próximas a 1 μm [23].

2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR) é uma ferramenta prática e de baixo custo, para obter informações, principalmente dos contra-íons de hidroxissais. A técnica mais comum para coletar os espectros de FTIR é através do uso de pastilhas de KBr apesar da suspeita de alguns pesquisadores a respeito de reações de troca iônica do íon brometo que possam ocorrer com o HSL, no estado sólido. No presente trabalho ao menos durante o tempo de coleta dos espectros, não foram observadas alterações significativas no sinal dos ânions dos hidroxissais, que possam ser atribuídas à reação de troca [85]. Apesar disso alguns experimentos são conduzidos em pastas de Nujol [85,86] ou através do uso da técnica de reflectância difusa [13]. É importante enfatizar que o processo de moagem de um cristal lamelar pode promover o processo de delaminação, podendo inclusive alterar significativamente a sua cristalinidade. Os estudos vibracionais dos hidroxissais reportados apresentam duas abordagens: uma que é relacionada às vibrações do retículo principal (lamelas) que aparecem a valores mais baixos de números de onda e que raramente são discutidos nas publicações relacionadas com hidroxissais, contudo algumas publicações reportaram valores específicos para vibrações reticulares no $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, onde três bandas em 876, 784 e 673 cm^{-1} foram atribuídas à flexão Cu-O-H [62]. No $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3,24}(\text{NO}_3)_{0,76}(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$, detectou-se o estiramento Mg-O em 609 cm^{-1} [23] e o $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,40}(\text{CO}_3)_{0,05} \cdot 0,05\text{H}_2\text{O}$ apresenta o estiramento da ligação Co-OH em 632 cm^{-1} e o estiramento em 474 cm^{-1} [85].

2.5.1 Íons nitrato

A segunda abordagem é relacionada às vibrações do contra-íon. O caso mais comum é o íon nitrato, que pode aparecer ligado às lamelas principais com simetria C_{2v} , ou livre no espaçamento interlamelar, com simetria D_{3h} , cujos modos vibracionais e frequências são listados na tabela 3.

Como mencionado no início desta seção, alguns artigos reportam que a banda que comumente é associada com o estiramento do íon nitrato em 1384 cm^{-1} ,

é uma falsa interpretação devida a uma vibração do KNO_3 que se forma com a troca iônica que ocorre durante a prensagem da pastilha de KBr [87]. Porém os estudos realizados em Nujol confirmam que esta banda continua aparecendo no mesmo número de onda, o que descarta a hipótese da troca iônica [85].

TABELA 3 - BANDAS DETECTADAS NO ESPECTRO DE FTIR PARA O ÍON NITRATO EM HSL.

Matriz	Ânion	Bandas (cm^{-1})	Atribuições	Ref.
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D_{3h}	1020 1380	ν_1 proibida, raramente detectada ν_3 N-O st não desdobrada	[19]
$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$	NO_3	1000; 1050; 1310; 1380; 1470		[42]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	C_{2v}	717-? 1352-1384-1421 810 1048	ν_4 duplete ν_3 tripleto ν_2 ν_1	[62]
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D_{3h}	1370	ν_3	[11]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	C_{2v}^*	1047 1341 1428	N-O NO_2 assimétrico NO_2 simétrico	[11]
$\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$	C_{2v}^*	997 1316 1503	N-O estiram. O- NO_2 NO_2 assimétrico NO_2 simétrico	[11]
$\text{La}(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C_{2v}^*	1054 1332 1448	N-O estiram. O- NO_2 NO_2 assimétrico NO_2 simétrico	[11]
$\text{Mg}_2(\text{OH})_{3,24}(\text{NO}_3)_{0,76} \cdot 0,2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	D_{3h}	770 835 1022 1333-1384-1488	ν_4 ν_2 ν_1 ν_3	[23]
$\text{Mg}_2(\text{OH})_{3,14}(\text{NO}_3)_{0,86} \cdot 0,1 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$				[23]
$\text{Co}^{\text{II}}_{0,80}\text{Co}^{\text{III}}_{0,20}(\text{OH})_{2,00}(\text{NO}_3)_{0,14}(\text{CO}_3)_{0,03} \cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$	D_{3h}	831-826	ν_2	[85]
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_{1,50}(\text{NO}_3)_{0,40}(\text{CO}_3)_{0,05} \cdot 0,05\text{H}_2\text{O}$	C_{2v}	1384 696 805 1003 1317 1489	ν_3 ONO_2 v no plano ONO_2 v fora do plano ν_2 ν_1 ν_5	[85]

*Um pequeno sinal de nitrato D_{3h} não coordenado é observado na região de $1388\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$.

Um dos primeiros estudos do $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por meio da espectroscopia FTIR, descreve duas bandas observadas: uma a 1380 cm^{-1} , que é um estiramento N-O (ν_3) esperado para o íon nitrato livre (D_{3h}), e outra a 1020 cm^{-1} de baixa intensidade devida ao modo proibido ν_1 [19].

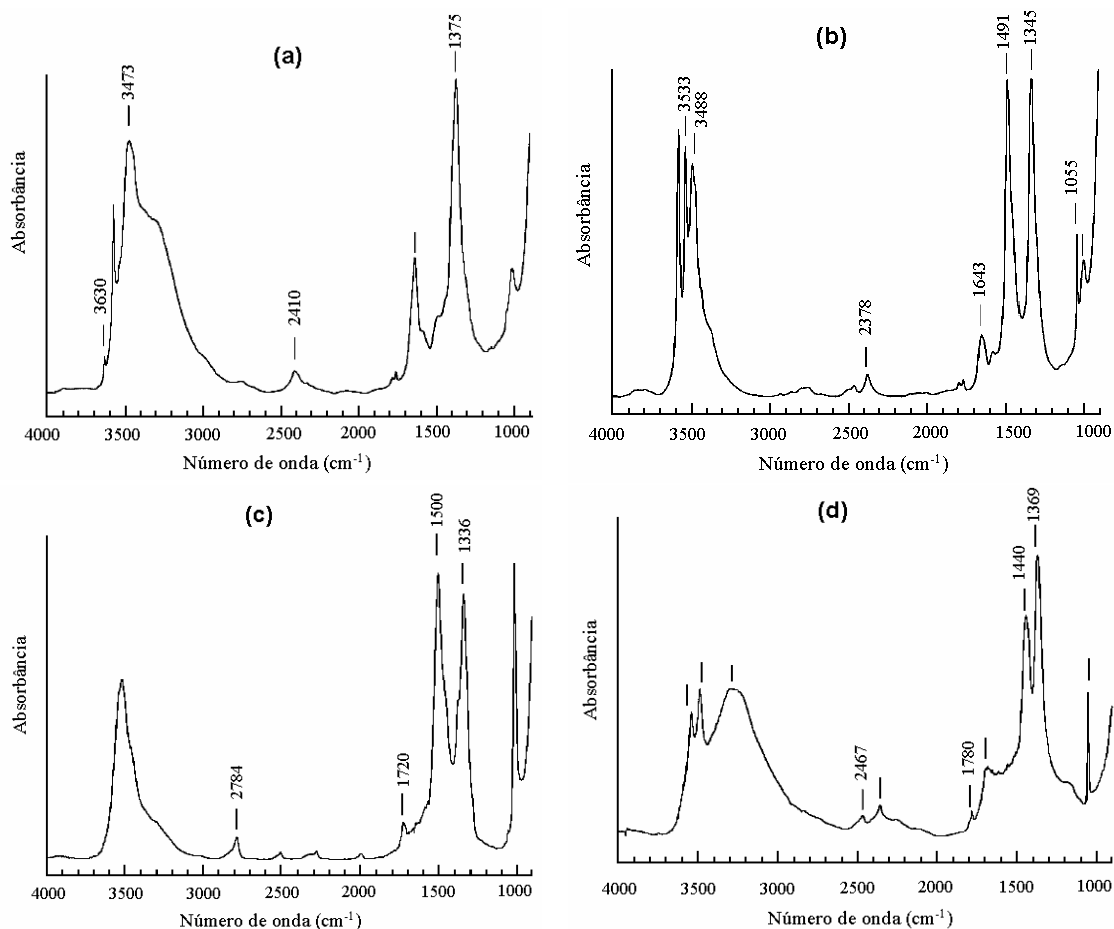


FIGURA 9 - ESPECTROS DE FTIR DO $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) À 30°C E (b) 80°C, DO (c) $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)$ À 30°C E (d) $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ À 30°C [13].

Este experimento foi repetido recentemente [13] e a análise da banda do modo ν_3 se estendeu aos hidroxinitratos $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (denominados Zn3 e Zn1 respectivamente) onde se percebe que o íon nitrato diminui a simetria quando se coordena diretamente aos átomos de zinco. Nestes dois compostos, a banda próxima a 1380 cm^{-1} se transforma em duas bandas em 1500 e 1336 cm^{-1} para Zn3 e em 1440 e 1367 cm^{-1} , para Zn1 (Figuras 9c,d). Este desdobramento também é

observado quando Zn5 é aquecido a 50 ou 80°C (Figuras 9a,b) e a diferença entre estes valores é indicativo do grau de polarização que é determinado pelo raio efetivo de cada íon metálico envolvido na solução sólida homogênea [48]. Desta maneira, um menor raio do M^{2+} induz a uma maior separação entre essas bandas.

Um outro desdobramento, do modo ν_2 que aparece em 831 e 826 cm^{-1} no espectro FTIR do $\text{Co}^{\text{II}}_{0,80}\text{Co}^{\text{III}}_{0,20}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,14}(\text{CO}_3)_{0,03}\cdot 0,77\text{H}_2\text{O}$, foi atribuído a íon livre, só que neste caso, é devido a que pode estar posicionado horizontal ou verticalmente nos espaços interlamelares [85]. Em síntese, as regiões das principais vibrações detectadas nos HSLs para o íon nitrato estão representadas na Figura 10 em comparação a outros ânions.

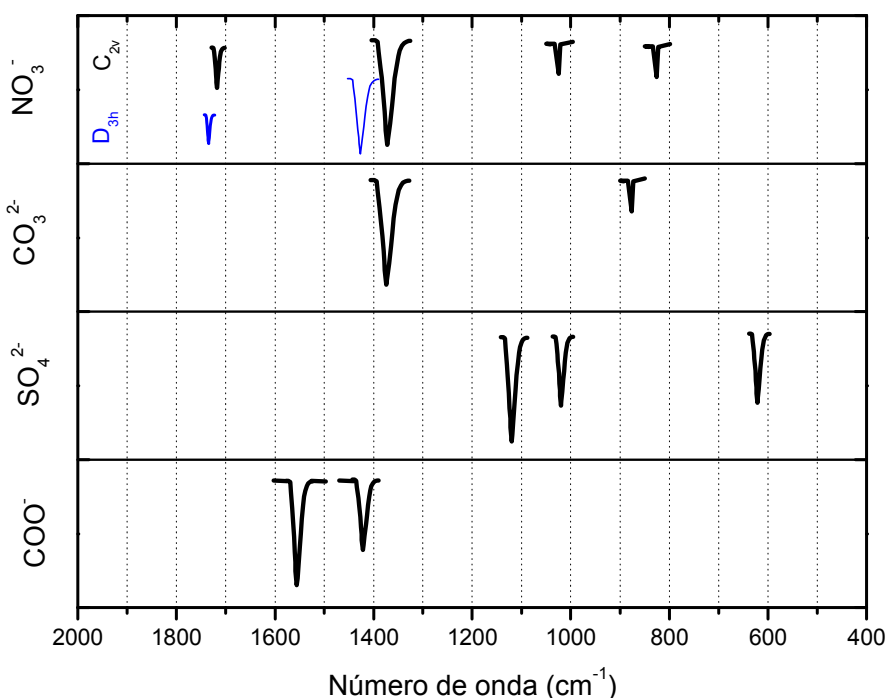


FIGURA 10 - REGIÕES DAS BANDAS DAS PRINCIPAIS VIBRAÇÕES DOS CONTRA-ÍONS EM HIDROXISSAIS LAMELARES. (ADAPTADO DE TODAS AS REFERÊNCIAS).

2.5.2 Carboxilatos

Os ácidos carboxílicos têm sido estudados amplamente em reações de intercalação em HDLs, devido à facilidade para inserir-se e formar pilastras entre as lamelas hidroxiladas [14]. No caso dos HSL, tais intercalações começaram a ser

testadas recentemente e poucos exemplos podem ser mencionados. O íon acetato tem sido reportado com maior frequência em HSLs devido às interessantes propriedades magnéticas [51,67,76] e ao fato de que é precursor de catalisadores [67].

O grupo funcional COO^- , que é o que interage com as lamelas do hidroxissal, apresenta duas bandas agudas e intensas, uma entre 1620 e 1530 cm^{-1} que corresponde ao estiramento assimétrico (ν_{as}); e a segunda entre 1420 e 1380 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico (ν_{s}) [10,39,67,76]. A separação entre as duas bandas ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) servirá para avaliar a forma de coordenação com o metal das lamelas estudado [39,67] tendo como referência o $\Delta\nu$ do sal de sódio do ácido [88]. Quando o $\Delta\nu$ do composto estudado é maior do que o $\Delta\nu$ do sal de sódio, ocorre uma coordenação monodentada (Figura 11a). Se fossem significativamente menores que a referência, a coordenação será bidentada (Figura 11b); e quando os valores são próximos à referência, o carboxilato estará formando uma ponte entre dois centros metálicos (Figura 11c). As vibrações detectadas para o íon acetato e outros íons carboxilato estão esquematizados na Figura 10.

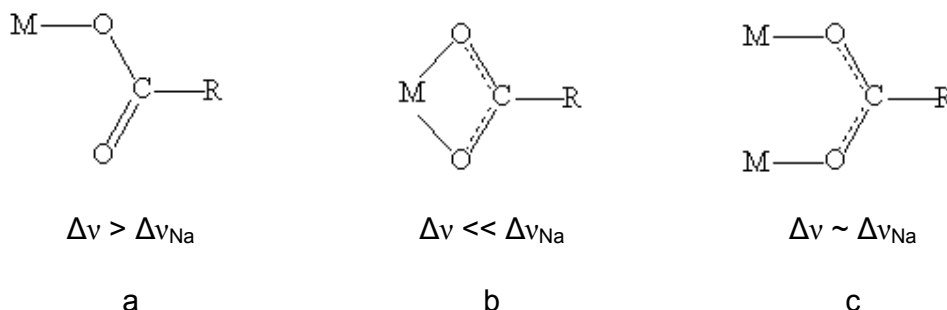


FIGURA 11 - TIPOS DE COORDENAÇÃO POSSÍVEIS DO GRUPO CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO [88].

2.5.3 Sulfato

Os relatos de HSLs com íon sulfato são escassos. Embora não seja um contra-íon tão facilmente trocável quanto o cloreto ou nitrato, ele confere características peculiares aos HSL, possibilitando o ingresso de pequenos cátions no

espaço interlamelar [10]. As bandas das vibrações do sulfato no espectro FTIR são facilmente identificáveis por seus sinais estreitos e intensos em 1190, 1040-150, e 605-610 cm^{-1} (Figura 10) [37,42].

2.5.4 Carbonato

O íon carbonato aparece mais freqüentemente como contaminante tanto em HDLs quanto em HSLs [63,89], ocorrendo a partir do CO_2 presente na água que dá origem as soluções, utilizadas durante as sínteses [90], porém, pode ser o íon desejado dentro da estrutura lamelar. Os estiramentos reportados para este íon em 1506, 1385, 1046, 835 e 708 cm^{-1} [91] ou 1365 e 870 cm^{-1} [85]. Embora a banda mais intensa apareça na mesma região do íon nitrato, 1380 cm^{-1} , é possível diferenciar o carbonato pela banda em 870 cm^{-1} , como mostrado na Figura 10.

2.6. ANÁLISE TÉRMICA

Em geral, os perfis de decomposição térmica dos HSL são constituídos de dois eventos térmicos isolados: i) perda de água de hidratação e ii) liberação de água formada pelas hidroxilas das lamelas (desidroxilação [45]) conjuntamente com a formação de gases provenientes dos contra-íons, especialmente NO_2 , HNO_3 [92], CO_2 [93], SO_3 [72] ou CH_3COOH [68], no caso do HSL conter íons nitrato, carbonato, sulfato ou acetato, respectivamente. Nesta segunda etapa geralmente ocorre a maior percentagem de perda de massa e no final os compostos remanescentes são caracterizados pelos óxidos dos metais envolvidos na matriz original. Este último passo também é o mais lento devido aos efeitos de absorção/adsorção dos gases formados pelas estruturas lamelares ainda não decompostas e/ou os óxidos que são formados no final do processo de oxidação ou pirólise [49,53]. Como exemplo representativo, tem-se o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ anidro, no qual é observado um único evento térmico entre 250 e 300 $^{\circ}\text{C}$, com perda de 32% de massa que concorda com formação do resíduo CuO proveniente desse HSL [83].

2.7. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Compostos derivados de HSLs de cobalto [51,94-97], níquel [95,98,99], zinco/manganês [56] e cobre [94,95,97,100-102] apresentam propriedades magnéticas interessantes que dependem do espaçamento interlamelar e que podem ser ajustadas pela inserção de ânions com comprimentos determinados. Detalhes sobre os estudos magnéticos podem ser consultados numa revisão existente sobre este tema [103]. Contudo, neste texto é apresentado o comportamento da susceptibilidade magnética (Figura 12) em lamelas de hidróxido de cobalto quando o espaço interlamelar aumenta devido à inserção de íons nitrato (NO_3^-), acetato (Ac^-) e dodecilsulfato (DDS^-) [51], como exemplo da viabilidade para controlar o comportamento magnético destes compostos. Observe-se que, entre -269°C (4K) e -253°C (20K), a susceptibilidade aumenta à proporção que as lamelas se separam devido aos diferentes tamanhos dos contra-íons.

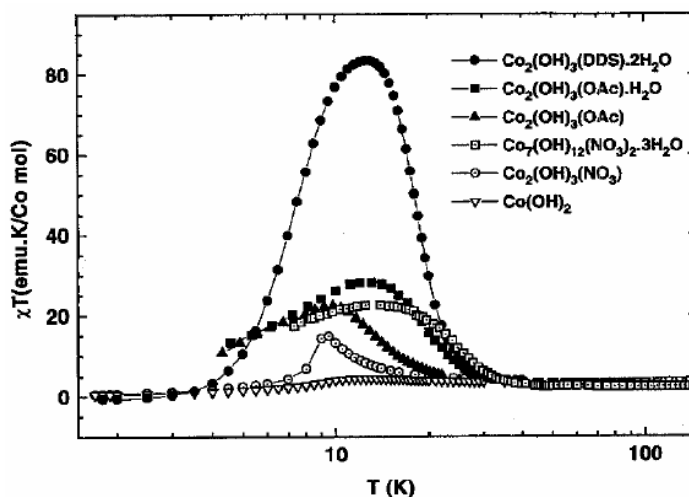


FIGURA 12 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (χT) DE HIDROXISSAIS LAMELARES DE COBALTO (II) COM ESPAÇAMENTOS INTERLAMELARES DIFERENTES [51].

2.8. PROPRIEDADES E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Dos trabalhos revisados, detectou-se uma escassez de trabalhos sobre a aplicação de HSL. Entre as propriedades encontradas, destacam-se a formação de filmes epitaxiais [38], a capacidade de magnetização e de troca iônica, o que faz

eles serem candidatos como matrizes hóspedes em reações de intercalação. Atualmente, estes materiais são de grande interesse para a ciência e a tecnologia. Apresentamos a seguir alguns trabalhos dos quais podem ser extraídas algumas aplicações.

2.8.1 Retenção seletiva de ânions

Um trabalho realizado com hidroxinitrato de zinco e hidroxinitrato de cobre mostrou como esses hidroxissais são capazes de separar isômeros de uma mistura [57]. Por exemplo, os hidroxissais de zinco e cobre, quando adicionados a uma solução contendo os ácidos 1-naftóico e 2-naftóico, retêm preferentemente o ânion derivado do ácido 2-naftóico. Outro dado interessante surge quando os hidroxissais são colocados em uma solução de ácido 2-naftóico e 2,7-naftóico. Seria esperado que os hidroxissais testados retivessem com maior facilidade o ácido dicarboxílico devido à maior densidade de carga, da mesma maneira como acontece nos HDLs [14,104] e em outros hidroxissais [74], todavia, é o ácido monocarboxílico que é retido com mais facilidade, ou seja, a preferência é pela intercalação do ácido 2-naftóico em relação ao 2,7-naftóico (Figura 13). Com esses exemplos, os autores conferem aos hidroxissais de cobre e zinco a capacidade de reconhecimento molecular. Estes materiais poderiam ser sintetizados e empregados na separação de misturas de isômeros.

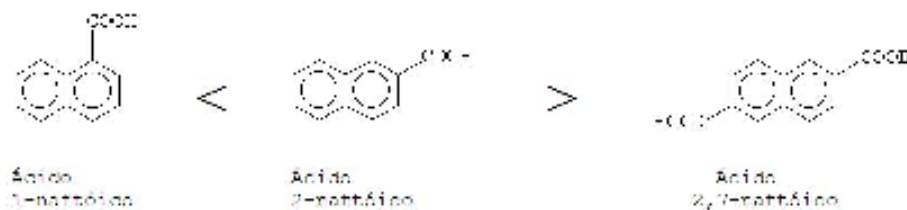


FIGURA 13 – SEQÜÊNCIA DE RETENÇÃO DOS ÂNIONS DERIVADOS DO ÁCIDO NAFTÓICO.

Outro trabalho descreve a captura seletiva dos ânions SeO_3^{2-} , utilizando-se um HSL de composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_{2x}(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0,15 < x < 0,25$. De maneira

especial, o composto com $x = 0,24$ retém com seletividade muito alta, o íon SeO_3^{2-} quando tratado em uma solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto e iniciando com concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de SeO_3^{2-} . Além do mais, a retenção de selenito é inalterada com posteriores tratamentos do HSD com soluções de cloreto, nitrato e fosfato (1 Eq.L^{-1}) [105]. Para o $\text{NiCu}(\text{OH})_{3,1}(\text{OCOCH}_3)_{0,9} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$, são reportados coeficientes de distribuição para retenção de diversos ânions, principalmente multivalentes. Demonstrou-se que o cloreto e nitrato não são retidos, enquanto que os outros íons são retidos com mais facilidade na ordem $\text{SO}_4^{2-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{AsO}_3^{3-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ [68]. Com esses estudos, os autores propõem que esses HSDs possam ser utilizados na remoção de ânions em corpos de águas poluídos.

2.8.2 Incorporação topotática de cátions divalentes

O hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, tratado em solução com alguns cloretos MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni} \text{ e } \text{Zn}$), forma compostos com a estrutura do tipo $(\text{Zn,Me})_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$. Aqui se demonstra que além da incorporação de ânions, existe a possibilidade de incorporar isomorficamente cátions em solução nas lamelas principais do hidroxinitrato de zinco. Isto poderia representar alguma possibilidade para interação com cátions específicos, pois nem para todos os cloretos de metais divalentes isto é válido. Como exemplo, quando o hidroxinitrato de zinco é tratado com MnCl_2 ou NaCl , somente ocorrerá a troca dos ânions, sendo que o Mn^{2+} e o Na^+ continuarão na solução [20].

Este fenômeno de substituição dos cátions dos sítios intralamelares também ocorre na natureza e é chamado de *diadoquia*, sendo este termo usado comumente na área da geologia [106]. Em laboratório, demonstrou-se que com 50 mg de HDL de composição $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ e $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$, podem ser removidos os cátions Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} de soluções contendo $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do cátion em presença de NaCl . No processo, os cátions deslocam os íons Mg^{+2} e passam a tomar parte da estrutura do HDL [107].

2.8.3 Aditivo em polímeros (retardante de chama)

Os polímeros são materiais que facilmente queimam e como medida de segurança é importante que tolerem altas temperaturas de combustão. Isto se consegue adicionando aditivos retardantes de chama às matrizes poliméricas. Inicialmente eram utilizados compostos halogenados, os quais gradativamente têm sido substituídos por causa da toxicidade dos gases liberados durante a combustão. Os HDLs representam uma solução alternativa a este problema [108,109], assim como os hidróxidos simples [110]. Destes últimos, os hidróxidos lamelares como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ são os mais utilizados. Eles começam a decompor a 300-320 e 200°C respectivamente, liberando água, o que dilui o combustível presente; produzem carvão e geram óxido que atua como isolante térmico. Todavia a adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ leva à diminuição das propriedades mecânicas devido à quantidade utilizada [110,111]. Na tentativa de melhorar isto, tem-se estudado alguns hidroxissais como as fitas de hidroxissulfato de magnésio [112,113] ou híbridos orgânico/inorgânico, como o preparado com $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ tratado em solução com dodecilsulfato de sódio [114,115]. O hidroxidodecilsulfato de cobre resultante pode ser disperso mecanicamente numa quantidade relativamente pequena (1-10%) em matrizes de poliéster vinílico à temperatura ambiente para diminuir a liberação de calor total (20-30%) e aumentar a quantidade de carvão (160%).

Recentemente, o processo de esfoliação de compostos lamelares, principalmente os HDLs, tem produzido nanocompósitos, no qual as monolamelas têm sido usadas para melhorar as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas [116,117]. Em princípio, o procedimento da esfoliação poderá ser aplicado a todos os compostos lamelares trocadores iônicos como os HSL [118], podendo agregar a propriedade anti-chama e aumentar as propriedades mecânicas no nanocompósito resultante. Apesar desta hipótese ser bastante tentadora, não existem relatos na literatura a respeito dessa “dupla funcionalidade” dos HDLs, exemplo que pode ser facilmente extrapolado aos HSLs.

2.8.4 Precursores de óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são utilizados em diversos campos da ciência e tecnologia. O ZnO tem utilidade em células solares, sensores de gases, dispositivos optoeletrônicos, varistores, fotocatalisadores e pigmentos [64,91]. Os óxidos mistos de M^{2+} ($M = \text{Cu, Zn, Mg, Mn, Co, Ni}$) são utilizados na síntese de álcoois [29,119]. Os óxidos do cobalto(II) e cobre(II) catalisam reações de oxidação e hidrogenação de hidrocarbonetos á baixas temperaturas, assim como para purificar emissões gasosas de motores veiculares [30].

Uma das vias de obtenção é por decomposição térmica de HSLs. Mesmo tratando-se de um único cátion envolvido no processo, o tipo de precursor determina as características do óxido final, tal e como Audebrand e colaboradores comentam: “A microestrutura do ZnO obtido por decomposição térmica possui algumas propriedades morfológicas relacionadas ao precursor” [120]; assim como também a morfologia, a forma de decomposição e a distribuição de cátions (quando mais de um está envolvido) são influenciadas pelo mecanismo de decomposição [29]. Há casos em que o processo de decomposição térmica é topotático, como acontece na formação do óxido misto de cobre e zinco a partir do hidroxinitrato de cobre(II) e zinco [29], ou na formação do óxido de cobre(II) e cobalto (II) [30] e MgO [23]. A decomposição de alguns hidroxissais (contendo Cu, Zn e Cu/Co), em temperaturas relativamente baixas, leva diretamente à nucleação do óxido, eliminando um passo do processo clássico de nucleação e crescimento [25]. O efeito da temperatura determina a composição do óxido, quando o $\text{Cu}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ($0 < x < 2/3$) é aquecido a 295°C , obtêm-se o óxido misto $\text{Cu}_y\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$ ($0 < y < 1$), mas quando a amostra é tratada a temperaturas superiores a 422°C , forma-se preferencialmente CuO, misturado a uma fase de espinélio de cobalto, com baixo teor de cobre [26].

A precipitação de sílica a partir de silicato de sódio forma um composto amorfo, no entanto, na presença de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, o hidroxinitrato de cobre se forma e a sílica torna-se parcialmente cristalina [121]. O hidroxissal, portanto, é usado como substrato para induzir cristalinidade.

Os hidroxissais podem ser estudados como precursor de outros catalisadores. O CdS já foi sintetizado sobre lamelas de um HSL de cobalto contendo DDS como contra-íon, $\text{Cd}_2(\text{OH})_3(\text{DDS}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e de um HDL análogo contendo Al^{3+} . O arranjo cristalino ocorre em cela hexagonal para o primeiro caso e cúbico, para o segundo. Embora os testes descritos [122] encontrem melhor controle de tamanho de partícula no HDL, o HSL mostra-se também promissor como precursor de catalisadores ou até como catalisador. Tal é o caso do emprego de hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador e na esterificação com metanol de ácido láurico ou óleo de palma [123]. O uso de HDL para este tipo de reações já era conhecido 8 anos atrás [124] e alguns trabalhos subsequentes reportaram a produção de biodiesel a partir de diversas fontes de ácidos graxos utilizando diferentes composições de cátions nas lamelas do HDL como Li/Al [125,126], Mg/Al, porém, com altas relações molares de (m)etanol/ácido graxo como 6:1 até 60:1 [127,128]. O hidroxinitrato de zinco apresenta diversas vantagens sobre os HDLs, já que catalisa a reação utilizando relações molares de (m)etanol/ácido graxo de 2:1, com baixa adição de catalisador (2%), menores temperaturas de reação (140 °C) e além disso, permite que a reação ocorra com etanol comercial (95%), o que é uma grande vantagem quando se realiza num processo industrial.

2.8.5 Nanopartículas metálicas

Considerando a semelhança nas propriedades que os HSLs têm com os HDLs, podem ser idealizadas estratégias para a obtenção de partículas de óxidos metálicos com dimensões nanométricas em matrizes de óxidos puros ou misturas desses. Por exemplo, os HDLs contendo Fe-Al ou Co-Al embebidos em um gel de hidróxido de alumínio, têm sido calcinados para formar nanopartículas de Co em Fe embebidas em matrizes de alumina [129]. Outra via é a formação de um HDL, como o HDL Zn-Al [130] ou Li-Al [131], cujo ânion interlamelar seja um complexo com o metal da nanopartícula desejada como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, $[\text{CuEdta}]^{2-}$, $[\text{CoEdta}]^{2-}$ ou

$[\text{NiEdta}]^{2-}$. Estes materiais após calcinação em vácuo ou em presença de gás inerte formam partículas dos metais ou óxidos de metais divalentes, os quais estão contidos nos complexos intercalados [132]. Para um HSL pode ser aproveitada a presença de dois ou três metais diferentes dentro das lamelas tipo da brucita além de ser possível a incorporação de cátions perante o uso de complexos para estender as possíveis áreas de estudo e rotas de síntese de partículas com dimensões controladas.

No caso do hidroxinitrato de zinco, além da imobilização de nanopartículas em misturas de óxidos, nanopartículas podem ser gerados em um único óxido, no presente caso, um óxido semicondutor [133]. A Figura 14 mostra a micrografia do material obtido a partir do aquecimento rápido sob vácuo, de um hidroxinitrato de zinco intercalado com o íon ferricianeto, gerando nanopartículas de ferro imobilizadas em uma matriz semicondutora de ZnO [133].

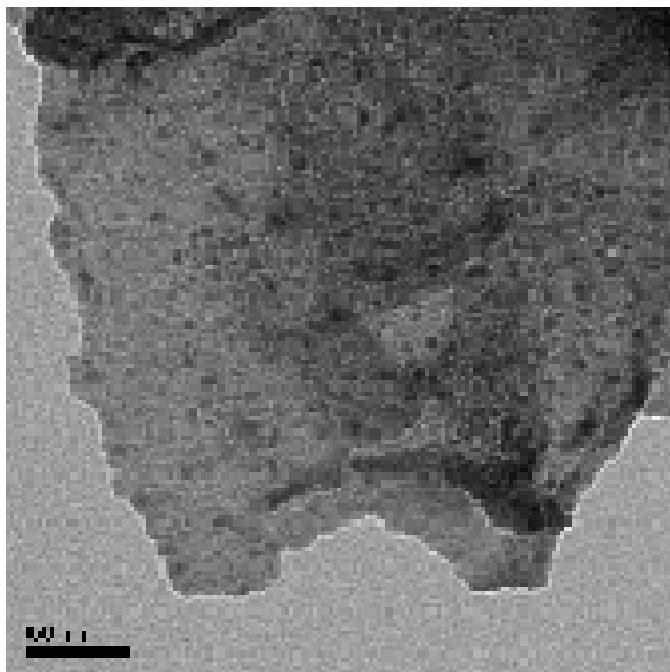


FIGURA 14 - NANOPARTÍCULAS DE FERRO IMOBILIZADAS EM ZnO [133].

3 PROPOSTA OU HIPÓTESE

A revisão bibliográfica revela uma escassez de informação em relação à interação química ou física entre as lamelas dos hidroxissais lamelares (HSL) e as espécies orgânicas intercaladas, o que faz com que o presente trabalho seja focalizado na caracterização de um hidroxissal lamelar modificado com ácidos carboxílicos para aprofundar nas mudanças que ocorrem nas lamelas. O hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é um dos HSL mais descritos, e por tal motivo será empregado como a matriz principal nos estudos de intercalação e da modificação química das superfícies das lamelas, tendo como referência um hidróxido duplo lamelar (HDL) formado por Zn^{2+} e um cátion trivalente.

Sabendo da facilidade de intercalação de ácidos carboxílicos em HDL [14] e HSL [134], será relevante caracterizar os íons orgânicos intercalados, pois suspeita-se que os ácidos carboxílicos ou os íons carboxilato possam funcionalizar as superfícies dos HSL, isto é, que os sítios correspondentes às hidroxilas das lamelas sejam substituídos pelo grupo funcional carboxilato. É também possível que estes grupos permaneçam hidratados no espaçamento interlamelar, isto é, sem se coordenar diretamente com os cátions metálicos das lamelas.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) será a ferramenta chave para estudar as mudanças ocorridas na matriz de hidroxinitrato de zinco após a reação com ácidos carboxílicos. Embora o cátion Zn^{2+} não possua elétron desemparelhado para ser monitorado por EPR, é possível dopar a estrutura deste hidroxissal com íons Cu^{2+} , mantendo a estrutura do HNZ, uma vez que a diferença entre os raios iônicos do cobre (II) e do zinco (II) é de 0,02 Å [31], e sondar assim as mudanças no entorno dos sítios catiônicos.

Por outro lado, como já foi descrito na seção 8.2 da revisão bibliográfica, (uso dos HSL como precursores de óxidos metálicos), quando um HDL é intercalado

com um complexo metálico, o produto resultante terá propriedades catalíticas decorrentes do novo ambiente interlamelar [135], portanto, espera-se que um hidroxissal lamelar como o hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresente propriedades catalíticas quando intercalado com um complexo de metal de transição. Deve-se considerar ainda que a estrutura lamelar destes compostos e a distribuição da espécie intercalada terão uma influência direta na estrutura e propriedades dos óxidos que a partir deles possam se formar [22-30].

Com base nessas informações, propõem-se também intercalar o complexo diaquodioxalatoxonioibato(V) de amônio dihidratado, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na matriz de hidroxinitrato de zinco, que possa posteriormente ser usado como catalisador em alguma reação onde sejam necessários tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. O Nb_2O_5 é um catalisador que apresenta estabilidade durante longos períodos, em reações onde a água esteja envolvida (hidratação ou desidratação, esterificações, hidrólises ou condensações) devido a que não se decompõe com vapor de água [136]. Além do mais, o Nb_2O_5 possui uma banda *gap* de 3,4 eV, e portanto, poderia ser excitado por irradiação UV para degradar compostos poluentes em corpos de água [137].

Os resultados deste trabalho foram descritos em quatro seções:

i) A primeira trata da síntese e dopagem com o íon Cu^{2+} das estruturas do hidroxinitrato de zinco e do hidróxido duplo lamelar que servirão como íons sonda nos estudos de EPR.

ii) A segunda seção descreve a intercalação de ácidos carboxílicos aromáticos e o efeito sobre o espectro de EPR do cobre colocado como sonda nos sítios catiônicos das lamelas do hidroxinitrato de zinco.

iii) Na terceira seção, além de monitorar as mudanças no espectro de EPR do cobre, apresenta-se informação de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido, o que ajudou a descrever o entorno químico dos íons carboxilato intercalados.

iv) Por último, a quarta seção é destinada a propor um derivado do

hidroxinitrato de zinco com ácidos dicarboxílicos como matriz para hospedar um complexo de nióbio que possa ser usado como precursor único de mistura íntima de óxidos metálicos.

4 OBJETIVOS

- Sintetizar uma fase cristalina correspondente ao hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a um hidróxido duplo lamelar contendo os cátions metálicos Zn/Al e NO_3^- como contra-íon, ambas dopadas com o íon Cu^{2+} .
- Intercalar íons benzoato e dicarboxílatos por reação de troca iônica.
- Caracterizar os materiais por técnicas em estado sólido: espectroscopia FTIR, difração de raios-X, análise térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial), ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear.
- Identificar e propor os arranjos das espécies orgânicas intercaladas entre as lamelas das matrizes.
- Utilizar o hidroxinitrato de zinco ou um derivado com ácido carboxílico para hospedar um complexo de nióbio que possa ser usado como catalisador.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar o pH de síntese da fase cristalina de hidroxinitrato de zinco a partir de uma solução de nitrato de zinco e cobre, mediante o monitoramento por análise de difração de raios-X e espectroscopia FTIR.
- Sintetizar o hidroxinitrato de zinco e o HDL Zn/Al com diferentes quantidades de cobre para identificar o conteúdo mais adequado para os estudos por EPR.
- Determinar pela técnica de EPR se o íon Cu^{2+} se aloca preferencialmente nos sítios octaédricos ou tetraédricos da estrutura do hidroxinitrato de zinco.
- Intercalar os ácidos benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), o-clorobenzóico ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) e o-iodobenzóico ($\text{IC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) ou os respectivos íons no hidroxinitrato de zinco e no hidróxido duplo lamelar.
- Identificar por EPR o eventual efeito dos íons orgânicos sobre os parâmetros de *spin* do elétron de Cu^{2+} nas estruturas lamelares.

- Intercalar os ácidos adípico ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$), azeláico ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) e benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) ou os íons correspondentes no hidroxinitrato de zinco e no hidróxido duplo lamelar.
- Propor o arranjo das espécies orgânicas dentro das matrizes lamelares.
- Encontrar o solvente adequado ou as condições de pH para intercalar, no hidroxinitrato de zinco, o complexo diaquodioxalatoxonibato(V) de amônio dihidratado, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, utilizando um HDL como matriz de referência.
- Caracterizar o composto intercalado pelas técnicas aplicadas aos derivados dos ácidos carboxílicos
- Gerar um precursor de mistura de óxidos com potencial para uso em catálise.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS

5.1 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISE

Entre as principais técnicas de análise empregadas para caracterizar os materiais sintetizados neste trabalho, destacam-se as espectrometrias de absorção, que detectam a radiação eletromagnética absorvida por uma substância ao longo de uma faixa de comprimentos de onda. O registro das energias absorvidas em função dos comprimentos de onda é o espectro de absorção. A quantidade de energia absorvida pela matéria pode ser expressa em várias maneiras, entre elas estão i) a transmitância, que é a razão entre a intensidade da luz que atravessa a amostra e a intensidade da luz incidente; e ii) a absorbância, que é o logaritmo do valor recíproco da transmitância.

A interpretação de um espectro de absorção é baseada no mecanismo pelo qual a energia é absorvida pela matéria em estudo. Na faixa da radiação infravermelha (400 a 4000 cm^{-1}), a energia absorvida é explicada pelo incremento da amplitude de várias vibrações moleculares, isto é, a frequência da luz absorvida é igual à frequência da vibração molecular [138].

Nesta seção serão descritas as técnicas brevemente as duas principais espectroscopias de ressonância utilizadas neste trabalho.

5.1.1. Ressonância magnética nuclear (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear mede a absorção de energia na faixa das radio frequências (comprimentos de onda superiores a 1 m ou frequências de 200 - 800 MHz ou superiores).

A maioria dos elementos contém isótopos com spin nuclear, I , diferente de zero, e podem ser orientados quando submetidos a um campo magnético. A

absorção de energia de ressonância se registra quando os núcleos que estão orientados ao campo aplicado (em um estado de energia baixo) se reorientam em contra do campo (estado energético maior) [139]. A energia de ressonância é influenciada pelo ambiente eletrônico do núcleo, isto é, os elétrons próximos a um núcleo formam um campo magnético adicional que o protege do campo magnético aplicado, mudando assim as frequências de ressonância. Estas mudanças são chamadas de deslocamento químico, cujos valores são expressos em relação a uma frequência de referência a fim de facilitar comparações entre medidas realizadas em instrumentos operando a diferentes frequências [139].

O campo externo aplicado a um núcleo é diminuído pelo efeito do campo que exercem os elétrons próximos ao núcleo que formam uma blindagem. A utilidade da técnica de RMN radica em que um núcleo em diferentes ambientes químicos ou estruturais experimenta uma blindagem diferente, logo, se uma amostra é submetida a um campo magnético externo, o efeito do campo será diferente para cada núcleo em um ambiente químico diferente.

Já que a blindagem é proporcional ao campo aplicado, as diferenças entre diferentes blindagens para um núcleo também serão proporcionais ao campo externo. Desta maneira, a blindagem será maior em instrumentos com campos maiores. O grau fracional de blindagem é constante em diferentes instrumentos e a blindagem, reportada em unidades fracionais, será a mesma para diferentes instrumentos [138]

Os deslocamentos químicos são reportados como a quantidade do campo necessário para causar ressonância na amostra em relação a uma substância de referência. A escala adotada é de partes por milhão (ppm) da frequência de precessão relativa a uma referência. A fórmula usada para calcula o valor do deslocamento químico (δ) é

$$\Delta = \frac{(\nu \text{ amostra} - \nu \text{ referência}) \times 10^6}{\text{frequência do oscilador}} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde ν é a frequência de ressonância (da amostra ou da referência).

Desta maneira, um pico afastado a 600 Hz da referência em um espectro de próton medida num equipamento operando a 300 MHz estará a 2 ppm da referência, que continuaria sendo 2 ppm se a medida fosse coletada num equipamento que opere a 800 MHz [139].

5.1.2. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica detecta elétrons desemparelhados e caracteriza seus ambientes químicos. É uma técnica que pode detectar, em circunstâncias favoráveis, centros paramagnéticos na ordem de partes por bilhão. Em argilominerais, a técnica ajuda a identificar vários tipos de associações de metais paramagnéticos no interior das lamelas ou no espaçamento interlamelar. A técnica mede o campo magnético no qual uma espécie paramagnética entra em ressonância com uma radiação de microondas monocromática.

Elétrons desemparelhados em ausência de um campo magnético não têm orientação, mas na presença de um campo magnético podem ter $2S+1$ orientações (S é o spin total), distinguidas pelo número quântico m_s . As energias relativas (E) entre esses estados é proporcional ao campo magnético aplicado (H) dada por:

$$E = g \mu_H H m_s \quad (\text{Eq. 6})$$

onde μ_H é o magnetôn de Bohr ($9,2731 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$). O desdobramento das energias entre dois estados de spin é denominado efeito Zeeman e a constante de proporcionalidade (g) é conhecida como o fator de desdobramento ou fator g . Para o elétron livre $g = 2,0023$ e muda segundo o ambiente químico e em estado sólido muda com a orientação dos orbitais em que ele está presente. Em simetrias axiais g_x

e g_y são designados g_{\perp} e g_z é g_{\parallel} .

O espectro de um elétron desemparelhado, além de sofrer o desdobramento Zeeman pelo campo externo aplicado, modifica-se pela interação com o spin do núcleo. Para um átomo de hidrogênio com $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$, os spin do elétron e do núcleo interagem em todas as combinações possíveis (interação hiperfina): $m_s = -\frac{1}{2}$ com $m_I = \pm \frac{1}{2}$ e $m_s = \frac{1}{2}$ com $m_I = \pm \frac{1}{2}$.

De estas combinações, unicamente são permitidas as transições entre o mesmo estado de m_I , sendo as regras de seleção para as transições em EPR: $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$.

As interações hiperfinas formam $2I+1$ transições que corresponderam ao mesmo número de linhas de absorção separadas por uma distancia constante (A) conhecida como constante de acoplamento hiperfino. Em amostras contendo Cu^{2+} , com $I = 3/2$, o espectro estará formado por $2(3/2)+1 = 4$ linhas espectrais.

A magnitude do acoplamento hiperfino é determinada pela ação do campo do núcleo sobre o elétron e depende fortemente das propriedades do orbital onde o elétron está localizado. Em orbitais p ou d existe uma interação dipolar adicional entre o elétron e o núcleo que depende da direção do orbital respeito ao campo aplicado e a separação entre o elétron e o núcleo. Esta interação se chama acoplamento hiperfino anisotrópico (A_{aniso}) e pode ser expressa nas direções x , y e z [139].

5.2 EQUIPAMENTOS

No monitoramento da síntese das amostras, utilizou-se a difração de raios-X. Para isto uma alíquota de cada material era extraída e depositada sobre um porta-amostras de vidro, cuja secagem a temperatura ambiente predispõe os cristais dos compostos lamelares, a uma orientação preferencial. As medidas foram realizadas num difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de radiação de CuK_{α} $= 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, a uma velocidade de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$ e

com um passo de 0,02 graus.

Os espectros FTIR foram obtidos em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

A aquisição dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi realizada em um espectrômetro Bruker ESP 300E, operado na banda X (9,7 GHz), no modo de primeira derivada, em tubos de quartzo, à temperatura ambiente. A simulação dos espectros de EPR foi realizada com o programa WINSIMFONIA (Bruker).

Os espectros de CPMAS-NMR ^{13}C no estado sólido foram coletados num equipamento Bruker AVANCE 400 operado 9,4 T, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, e NMR-Varian, mod. Gemini multinuclear 300 MHz do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se trimetilsili-2,2,3,3-d₄-propionato de sódio (TMSP-d₄) como padrão interno.

As medidas de análise térmica foram obtidas num equipamento Mettler Toledo modelo TG/s-DTA 851 E, em cadinhos de platina com fluxo de oxigênio de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Image acoplado a um microscópio óptico que focaliza a radiação incidente em um alvo de 1 μm , usando um laser de 514 nm como fonte de excitação com potencia de 20 mW. Os espectros foram os resultados de 30 varreduras na região de 2000 a 200 cm^{-1} .

As amostras para a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foram preparadas na forma de pastilhas, por compactação do pó a 5 TON. O espectro foi registrado num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob 3×10^{-10} mbar de pressão de vácuo usando uma radiação de $\text{Al}_{K\alpha}$ com resolução de 0,8 eV. O espectro foi corrigido usando a linha do C 1s de C=O. Os espectros foram obtidos a um ângulo de 45° em relação à normal da amostra, usando um analisador semiesférico de energia.

6 RESULTADOS

6.1 SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Zn/Al DOPADOS COM Cu^{2+} COMO ÍON SONDA, PARA ESTUDOS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.

6.1.1. Síntese

A obtenção de hidroxinitrato de zinco dopado com cobre é realizada por precipitação de sais de zinco [140]. A fim de obter uma fase cristalina pura, um experimento preliminar foi realizado para determinar o pH de trabalho mais adequado. Para isto, prepararam-se 70 mL de uma solução contendo $1,75 \times 10^{-2}$ mol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $1,75 \times 10^{-4}$ mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (i.e. 1,0% mol Cu^{2+} /mol Zn^{2+}). Sob agitação, acrescentou-se a solução de NH_4OH 2,76 mol.L⁻¹ com uma bureta. A cada adição da base, foi extraída uma alíquota de 0,5 mL da suspensão com uma pipeta, sendo o material lavado três vezes com 30 mL de água e separada por centrifugação a 3500 rpm durante 3 min.

Após estabelecer as condições ideais de precipitação realizou-se a síntese do hidroxinitrato de zinco com diferentes percentagens molares (mol% de Cu^{2+} /mol de Zn^{2+} = 0,2, 1,0 e 10,0). Paralelamente foram sintetizados os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) com composição $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 3:1, com dopagem de 0,2 e 10,0 mol% (mol Cu/mol Zn), e $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 5:1, com dopagem de 1,0 % mol Cu^{2+} /mol Zn^{2+} . As quantidades dos sais e base utilizada estão apresentadas na tabela 4 e foram dissolvidas em 150 mL de água de acordo com a literatura [141].

Posteriormente, o NH_4OH 30% foi acrescentado para atingir o pH = 8,03. A suspensão foi mantida sob agitação por 48 h à temperatura ambiente. O material foi separado por centrifugação a 3500 rpm por 3 min, lavado 3 vezes e secado a 60 °C em estufa a vácuo a pressão de -300 mmHg.

TABELA 4 - QUANTIDADES DOS REAGENTES USADAS NA PREPARAÇÃO DAS MATRIZES.

Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (mol)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (mol)	mol% Cu	Zn/Al mol	^a ID
3,36 x10 ⁻²	3,35 x10 ⁻³	-	10,0	3	HNZ10
1,75 x10 ⁻²	1,75 x10 ⁻⁴	-	1,0	-	HNZ1
5,21 x10 ⁻²	1,04 x10 ⁻⁴	-	0,2	-	HNZ02
3,36 x10 ⁻²	3,35 x10 ⁻³	1,23 x10 ⁻²	10,0	3	HDL10
1,72 x10 ⁻²	1,72 x10 ⁻⁴	3,47 x10 ⁻³	1,0	5	HDL1
5,46 x10 ⁻²	1,09 x10 ⁻⁴	1,82 x10 ⁻²	0,2	3	HDL02

^aHNZ é abreviação de hidroxinitrato de zinco. HDL é abreviação de hidróxido duplo lamelar. O número indica o percentual de cobre em mol%: 10 = 10%; 1 = 1%; e 02 = 0,2%.

6.1.2. Discussão

6.1.2.1 Seleção do pH de síntese do hidroxinitrato de zinco.

6.1.2.1.1 Difração de raios-X

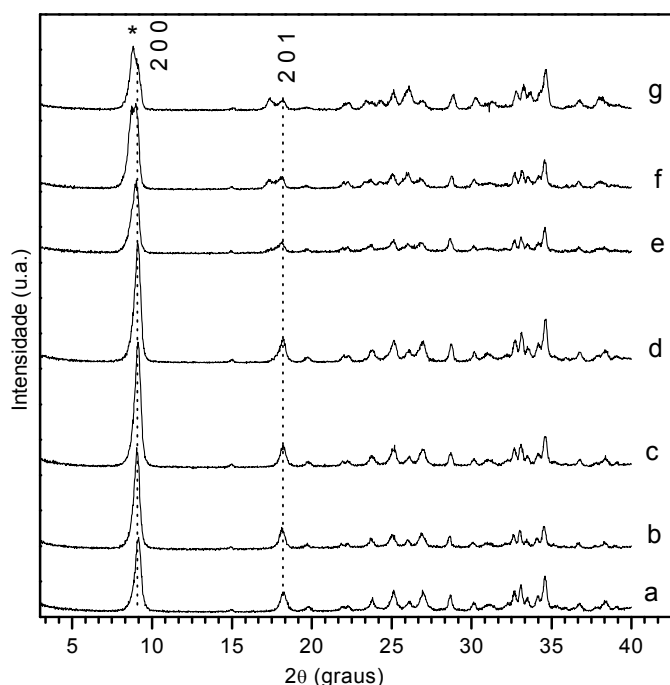


FIGURA 15 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO PRECIPITADO FORMADO EM FUNÇÃO DO pH DA SUSPENSÃO FINAL (a = 6,12; b = 6,19; c = 6,28; d = 6,96; e = 7,87; f = 8,10; g = 8,54).

Os padrões de difração de raios-X das amostras extraídas durante a titulação revelam que o precipitado formado entre o pH 6,12 e 6,96 (Figura 15a-d) corresponde a uma fase pura de hidroxinitrato de zinco, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O,

identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS (Figura 16) [142]. A completa indexação das reflexões pode ser vista nos anexos.

Nos difratogramas subseqüentes, evidencia-se a perda de qualidade dos cristais em pH superiores a 7,87 devido a que as reflexões dos planos (2 0 0) e (2 0 1) (Figura 15e) após pH = 8,10, alargam-se e transformam-se em novas reflexões (Figuras 15f,g) que indicam uma mistura de dois compostos, sendo um deles o hidroxinitrato de zinco e um segundo composto com uma distância basal da ordem de 10 Å (marcado com asterisco), ainda não caracterizado.

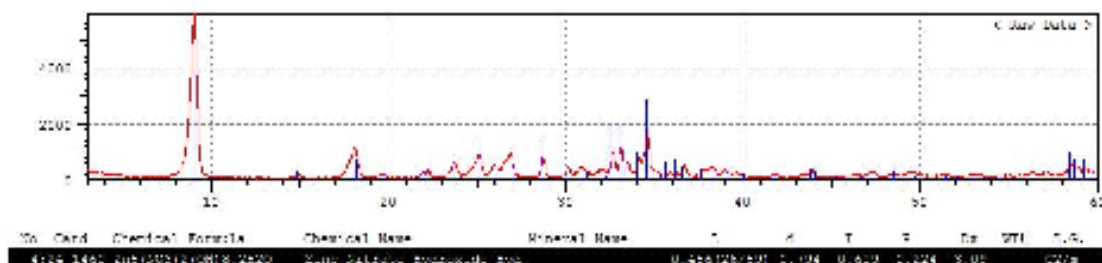


FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO COMPOSTO PRECIPITADO A pH = 6,12 (LINHA VERMELHA) E O PADRÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO NA BASE DE DADOS DO JCPDS [142] (LINHAS AZUIS).

6.1.2.1.2 Espectroscopia FTIR

No espectro FTIR da amostra coletada a pH = 6,12, observa-se uma banda intensa predominante em 1370 cm^{-1} , característica do íon nitrato com simetria D_{3h} (modo ν_3) [11,143], com um ombro incipiente em 1400 cm^{-1} até pH = 6,18 (Figura 17a-c) que se acentua em pH = 6,96 (Figura 17d), até se desdobrar finalmente para formar mais uma banda em 1450 cm^{-1} (Figura 17e-g) devido ao estiramento $-\text{NO}_2$ assimétrico (ν_4) do íon nitrato com simetria C_{2v} , ou seja, quando ele fica ancorado às lamelas principais do hidróxido de zinco [11,143].

O pH detectado para obter o hidroxinitrato de zinco com um padrão de XRD de boa qualidade é 6,96. Embora as amostras coletadas a pH menores também possuam padrões de difração semelhantes, a pH = 6,96 há um rendimento maior. Na síntese dos HNZs dopados com cobre, o pH foi arredondado a 7. Neste pH, o íon nitrato começa a apresentar a simetria C_{2v} , mas isto não será um fator que

interfira nas reações de troca iônica como será mostrado posteriormente

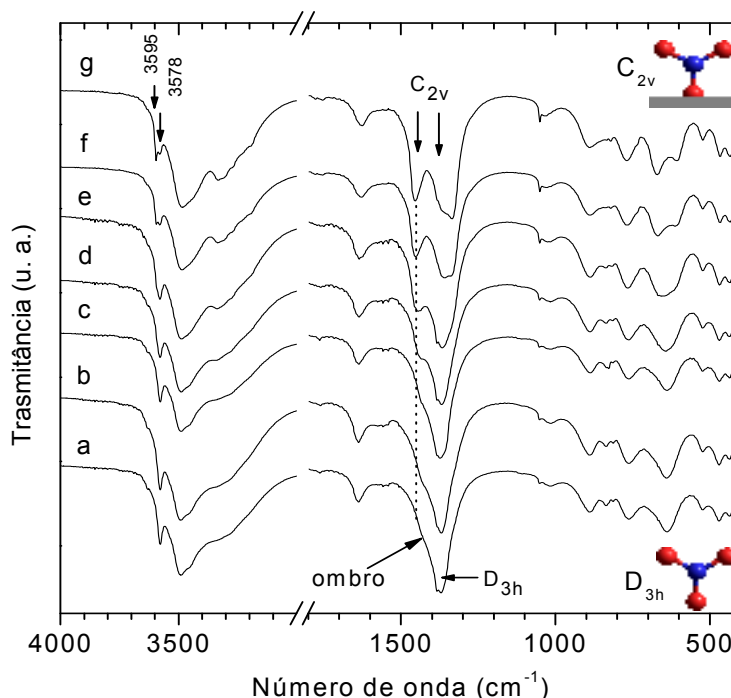


FIGURA 17 - ESPECTROS FTIR DO PRECIPITADO FORMADO EM FUNÇÃO DO pH (a = 6,12; b = 6,19; c = 6,28; d = 6,96; e = 7,87; f = 8,10; g = 8,54).

6.1.2.2 Difração de raios-X dos HNZs e HDLs dopados com cobre

Os padrões de difração de XRD (Figura 18a-c) dos compostos obtidos da precipitação dos sais de zinco e cobre (experimentos 1-3 da tabela 4) confirmaram a formação da fase cristalina do hidroxinitrato de zinco: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com espaçamento basal de 9,8 Å. Esses compostos foram rotulados como HNZ02, HNZ1 e HNZ10 de acordo com a quantidade de cobre acrescentada no material (0,2, 1,0 e 10,0 mol%, respectivamente). No difratograma do composto HNZ10, a reflexão basal apresenta um pequeno ombro em ângulos menores e aparece também uma reflexão incipiente formada por planos separados a 6,90 Å de distância (Figura 18a) que coincide com o plano basal do hidroxinitrato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, com a ficha 75-1779 do JCPDS [142], indicando que a esta concentração de cobre ocorre a formação de dois hidroxissais. Contudo, esta mistura de fases não interfere no objetivo do presente trabalho.

Os materiais precipitados na presença de Al^{3+} (experimentos 4-6 da tabela

4) geraram, como esperado, padrões de difração característicos de um hidróxido duplo lamelar (Figura 18d-f) com espaçamentos basais de 8,9 Å, coerente com a presença do íon NO_3^- intercalado [144,145].

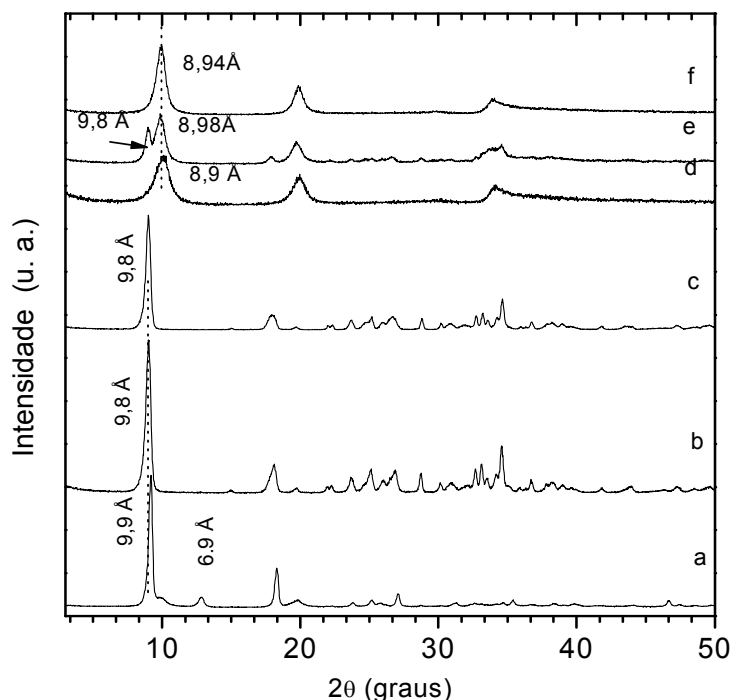


FIGURA 18 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS HIDROXINITRATOS DE ZINCO (HNZ) COM PORCENTAGEM MOLAR DE COBRE DE (a) 10,0 ; (b) 1,0 E (c) 0,2%; E DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) COM PORCENTAGEM MOLAR DE (d) 10,0; (e) 1,0 E (f) 0,2%.

Estes compostos foram identificados também como HDL02, HDL1 e HDL10, de acordo com a quantidade de cobre acrescentada. Destes materiais, o HDL1 apresenta uma reflexão adicional de 9,8 Å, associada à formação simultânea duma estrutura de hidroxinitrato de zinco devido à alta relação $\text{Zn}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ (5:1). Contudo, a mistura de fases neste HDL1 assim como a deformação da reflexão basal do HNZ10 serão úteis na avaliação do processo de funcionalização do íon nitrato.

6.1.2.3 Espectroscopia FTIR dos HNZs e HDLs dopados com cobre

Os espectros FTIR dos HNZs apresentam claramente as bandas do estiramento $-\text{NO}_2$ do íon nitrato ao redor de 1384 e em 1760 cm^{-1} [143]. O HNZ10 mostra uma única banda nesta posição, o que nos revela que o íon nitrato se

apresenta livre, com simetria D_{3h} (Figura 19a). Por sua vez, os espectros do HNZ1 e HNZ02 possuem mais uma banda em 1438 cm^{-1} devida à presença de íons nitratos com menor simetria, C_{2v} , o que ocorre pela possível funcionalização desse íon às lamelas (Figura 19b,c).

Os espectros dos HDLs, como esperado, apresentam uma única banda em 1384 cm^{-1} (Figura 19d-f) já que neste tipo de estrutura, os contra-íons estão solvatados e livres no espaço interlamelar. O espectro do HDL1 apresenta um ombro na banda em 1380 cm^{-1} , mas deve ser lembrado que o padrão de XRD deste composto mostrou a formação de hidroxinitrato de zinco, que é suscetível de ter íons nitrato com menor simetria, principalmente quando sintetizados a $\text{pH} = 8$, como foi observado no caso da síntese deste HDL.

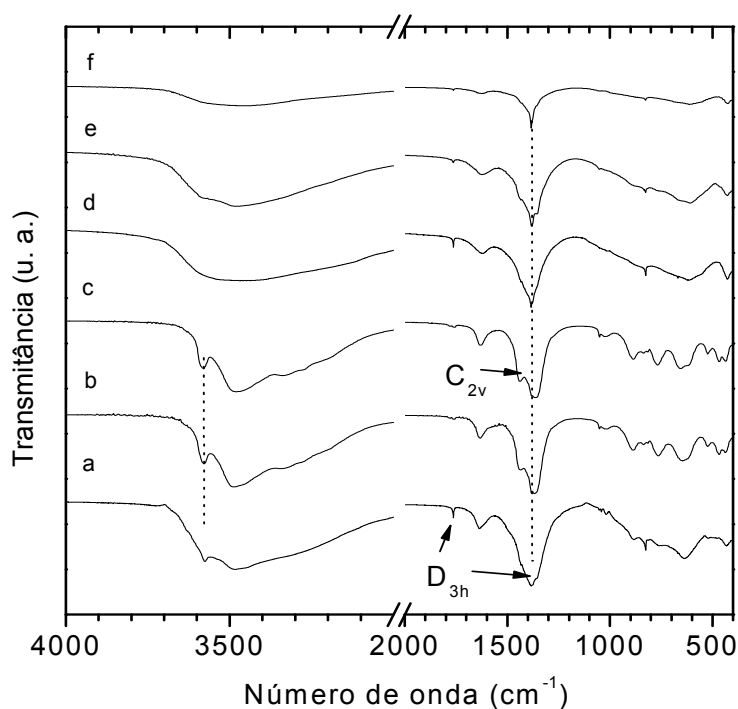


FIGURA 19 - ESPECTROS FTIR DOS HIDROXINITRATOS DE ZINCO (HNZ) COM PERCENTAGEM MOLAR DE COBRE DE (a) 10,0; (b) 1,0 E (c) 0,2%; E DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) COM PERCENTAGEM MOLAR DE COBRE (d) 10,0; (e) 1,0 E (f) 0,2%.

6.1.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Uma vez detectadas as simetrias que apresenta o íon nitrato nos diferentes

compostos lamelares sintetizados pela técnica de FTIR, foram avaliados os dados fornecidos pela espectroscopia de EPR para identificar as mudanças ocorridas no entorno dos centros de Cu^{2+} . Os dados das simulações dos espectros de EPR dos HDLs (tabela 5) mostraram que $g_{33} = g_{||}$, $g_{11} = g_{22} = g_{\perp}$, $A_{33} = A_{||}$, $A_{11} = A_{22} = A_{\perp}$ e $g_{||} > g_{\perp} > 2$, indicando simetria axial, o que sugere que os íons cobre sofreram uma distorção tetragonal pela alongação do eixo z [146,147]. Além do mais, a relação $g_{||}/A_{||}$ com valores ao redor de 200 cm, confirma a alta distorção tetraédrica [148].

TABELA 5 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE *SPIN* DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS HDL.

Material	HDL10	HDL1			HDL02
^a Sítio	O	O	O	T	O
g_{11}	2,084	2,077	2,075	2,215	2,069
g_{22}	2,084	2,077	2,075	---	2,069
g_{33}	2,368	2,369	2,357	2,020	2,362
^b A_{11}	20	16	16	98	13
A_{22}	20	16	16	---	13
A_{33}	138	135	120	80	139
^c $g_{ }/A_{ }$	172	175	196		170
^d Simetria do NO_3	D_{3h}	D_{3h}	C_{2v}		D_{3h}

^aO = octaédrico, T = tetraédrico. ^bValores $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ^c $g_{33} = g_{||}$ e $A_{33} = A_{||}$; unidades em cm. ^dDe acordo com o espectro de FTIR.

Durante a simulação dos espectros do HDL1 foram detectados dois tipos de cobre com simetria axial e esse efeito é explicado pela presença da mistura de HDL e HNZ identificado no difratograma de raios-X. Como exemplo, apresenta-se o espectro de EPR do HDL02 (Figura 20a) e seu espectro simulado do cobre em posição octaédrica (Figura 20b). Junto ao sinal do cobre, aparece um sinal fino e fraco de $g = 1,99$ (marcado com um asterisco na Figura 19a). Este valor é característico do NO_2 [149], mas para o NO_3^- se reduza a NO_2 , ($\text{N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{4+}$) seria necessário que outra espécie se oxidasse. Pelo fato do sinal ter sido observado em somente algumas amostras, o mesmo pode estar associado a alguma impureza não identificada, a qual não afeta na discussão dos espectros de cobre (II).

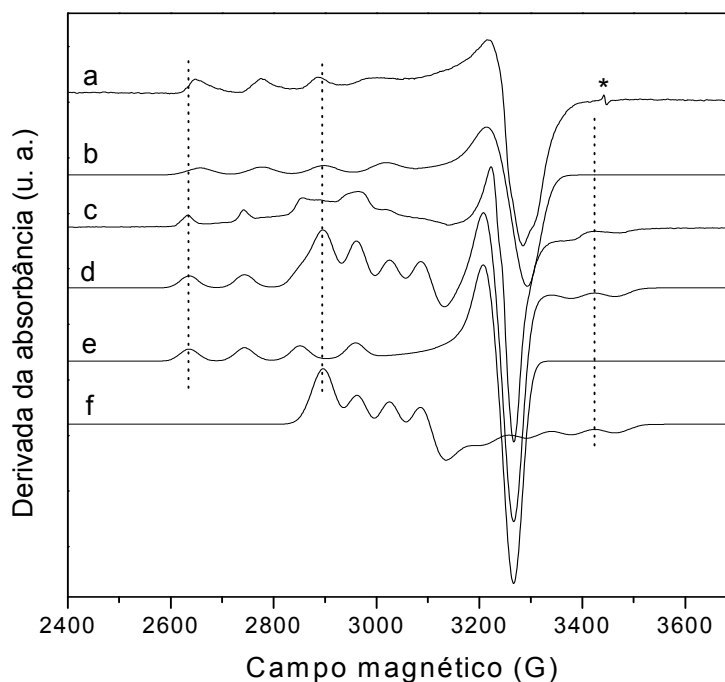


FIGURA 20 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR DO (a) HDL COM 0,2 MOL% DE Cu^{2+} (HDL02) E (b) O ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO OCTAÉDRICO; E (c) ESPECTRO EXPERIMENTAL DO HIDROXINITRATO DE ZINCO COM 1,0 MOL% DE Cu^{2+} (HNZ1) E OS ESPECTROS SIMULADOS DO COBRE EM SÍTIO (e) OCTAÉDRICO, (f) TETRAÉDRICO E (d) A SOMA DE AMBOS.

Nos espectros de EPR dos HNZs devem ser simulados dois tipos de sítios de cobre, considerando que nesta estrutura cristalina há cátions metálicos em sítios octaédricos e tetraédricos, embora que para compostos naturais isoestruturais como a auritalcita, observou-se que o cobre estava alocado preferencialmente nos sítios octaédricos [150]. Logo, os espectros simulados resultam da soma dos espectros de cobre com simetria octaédrica e tetraédrica (dados listados na tabela 6), embora as intensidades entre as diferentes simetrias não tenham sido consideradas (Figura 20c-f).

Fazendo uma análise dos espectros de EPR do cobre no sítios octaédricos dos HDLs e HNZs dopados com diferentes quantidades de cobre (0,2, 1,0 e 10,0 mol%), observa-se que há dois valores predominantes da relação entre os parâmetros do *spin* $g_{\parallel}/A_{\parallel}$, que são próximos de 170 e 212 cm. Coincidentemente, as razões maiores se apresentam nos mesmos compostos cujos espectros FTIR

mostram o desdobramento da banda em 1384 cm^{-1} causada pela diminuição da simetria do íon nitrato de D_{3h} (quando ele está livre entre as lamelas como no caso dos HDLs) para C_{2v} (quando o íon se liga às lamelas principais) (tabelas 5 e 6). Inferiu-se desta forma que o aumento do valor do parâmetro $g_{||}$ ou diminuição de $A_{||}$, e o conseqüente aumento da razão $g_{||}/A_{||}$, é gerado pelo aumento da distorção tetraédrica quando um dos ligantes é substituído por outro ligante mais fraco [149].

TABELA 6 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE *SPIN* DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS HNZ.

Material	HNZ10		HNZ1		HNZ02	
^a Sítio	O	T	O	T	O	T
g_{11}	2,094	2,277	2,089	2,274	2,089	2,274
g_{22}	2,094	-	2,089	-	2,089	-
g_{33}	2,373	2,022	2,400	2,020	2,400	2,020
^b A_{11}	17	41	16	41	15	41
A_{22}	17	-	16	-	15	-
A_{33}	137	83	113	80	113	80
^c $g_{ }/A_{ }$	173		212		212	
^d Simetria do NO_3	D_{3h}		C_{2v}		C_{2v}	

^aO = octaédrico, T = tetraédrico. ^bValores $\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. ^c $g_{33} = g_{||}$ e $A_{33} = A_{||}$; unidades em cm. ^dDe acordo com o espectro de FTIR.

Iniciando o raciocínio, num HDL, o Cu^{2+} ocupa unicamente sítios octaédricos, que são os únicos disponíveis neste retículo sendo que o contra-íon nitrato, não o coordena diretamente já que está livre entre as lamelas, como evidenciado nos espectros FTIR (Figura 19d-f). Logo, o Cu^{2+} está coordenado unicamente por hidroxilas. A razão $g_{||}/A_{||}$ em todos estes compostos é de 170 a 175 cm, que a mesma que se apresenta no HNZ10, cujo espectro FTIR mostra unicamente íons nitrato livres (Figura 19a), ou seja, com uma única banda em 1384 cm^{-1} (tabela 6). Já no HNZ1 e HNZ02, onde os íons nitrato estão ligados as lamelas (Figura 19b,c), a razão $g_{||}/A_{||}$ aumenta até 212 cm. Isto faz sentido considerando que, o íon NO_3^- é um ligante mais fraco que OH^- na série espectroquímica, portanto, quando coordenando diretamente ao Cu^{2+} , ele gera uma distorção tetragonal que conduz ao aumento da razão $g_{||}/A_{||}$ [146] ou simplesmente a diminuição da força do campo ligante.

Pode se observar que no HDL1, onde há mistura com hidroxinitrato, a razão $g_{||}/A_{||}$ aumenta para 196 cm onde o espectro FTIR revelou íons nitrato com simetria C_{2v} .

A simulação dos espectros de EPR dos compostos com 10,0 mol% de cobre (HDL10 e HN10), embora possível, apresentou dificuldades devido ao alargamento dos sinais causado pela alta concentração do cátion e consequentemente interação entre os íons. Os espectros dos compostos com 1,0 mol% de cobre (HDL1 e HN1) já têm uma definição razoável, facilitando a simulação, da mesma forma que acontece com os compostos com 0,2 mol% de cobre.

6.1.3 Conclusões parciais

As alíquotas extraídas entre pH = 6,12 e 6,96 mostraram um excelente padrão de XRD correspondente a $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, além de apresentar, até pH = 6,28, o íon nitrato predominantemente livre entre as lamelas. A pH = 6,96 uma pequena parte dos íons nitrato começa a se ligar e até pH = 8,54, onde os nitratos se fixam às lamelas. O espectro de XRD indica que, a pH = 8,54, surge uma nova fase cristalina, cujo espaçamento basal é maior do que o HN1 convencional (10 Å).

Vários experimentos de difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram realizados para caracterizar esta fase, porém, devido à decomposição do material com o feixe de elétrons, a estrutura cristalina não pode ser determinada. Uma segunda alternativa seria a obtenção de mono-cristais para resolução estrutural, porém as tentativas para crescer cristais de dimensões razoáveis foram infrutíferas. Uma terceira alternativa seria o uso do método de Rietveld, contudo a orientação preferencial dos cristais lamelares inviabiliza a aplicação desta técnica.

O pH selecionado na síntese das matrizes de HN1 foi igual a 7, já que apesar do espectro FTIR indicar que uma pequena quantidade de íons nitrato funcionaliza as lamelas, o padrão de difração é o desejado e o rendimento é

maximizado.

De acordo com os difratogramas de raios-X, a dopagem com cobre nas concentrações de 0,2 até 10,0 mol% não forma nenhum óxido/hidróxido/hidroxissal de cobre. Portanto, o cobre está distribuído na estrutura do HNZ, substituindo átomos de zinco. Na síntese do HDL, a razão $Zn/Al = 3:1$ gera uma única fase de HDL; quando aumenta a 5, ocorre a formação paralela de HNZ.

O espectro de EPR com definição adequada dos sinais aparece com teores de cobre $\leq 1,0$ mol%. O Cu^{2+} na estrutura do HDL está presente unicamente em sítios octaédricos, que são os únicos existentes nesta estruturas e mediante a avaliação da relação dos parâmetros Hamiltonianos de *spin* $g_{||}/A_{||}$, concluiu-se que o valor próximo a 170 cm corresponde a cobre circundado unicamente por hidroxilas. Na estrutura do HNZ, o espectro de EPR mostrou que o cobre ocupa tanto os sítios octaédricos quanto tetraédricos e que para os compostos onde o espectro FTIR indica funcionalização, a razão $g_{||}/A_{||}$ é próxima a 212 cm, e portanto, associa-se este valor ao cobre coordenado por ao menos um grupamento nitrato.

6.2 ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DA FUNCIONALIZAÇÃO DE ÍONS CARBOXILATO NO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM Cu^{+2} .

6.2.1 Experimentos

6.2.1.1 Modificação com ácidos carboxílicos aromáticos

A matriz utilizada nos estudos de intercalação/funcionalização nesta seção é o hidroxinitrato de zinco com 1,0 mol% de cobre em relação ao zinco (rotulado como HNZ1 na tabela 4 na seção 6.1). Os experimentos foram conduzidos em meio aquoso [140]. Para isto, num balão de 50 mL adicionaram-se 25 mL de solução 0,10 mol.L⁻¹ de sais orgânicos formados pela neutralização dos ácidos benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), o-clorobenzóico ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) e o-iodobenzóico ($\text{IC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) com solução de NH_4OH à 30%. Em seguida, acrescentaram-se entre 0,20 e 0,22 g do HNZ1 e se ajustou o pH em 8,0. A suspensão foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 48 h. Os sólidos foram recuperados e lavados por centrifugação como descrito na síntese das matrizes.

6.2.2 Discussão

6.2.2.1 Difração de raios-X

A técnica de XRD revelou que o espaçamento basal do HNZ1 de 9,8 Å (Figura 21a), após o tratamento com as soluções dos íons benzoato, o-clorobenzoato e o-iodobenzoato, deslocou-se até valores entre 18,3 e 19,0 Å (Figura 21b-d) calculados a partir das reflexões harmônicas à basal (indicada entre parêntesis). Tais dimensões são suficientes para alocar duas camadas destes íons entre as lamelas inorgânicas [140,151].

Os difratogramas dos compostos tratados com íons benzoato e o-clorobenzoato apresentam uma fase em ângulos ainda menores, que poderia tratar-se de uma expansão pela formação de uma terceira camada de íons para expandir o espaçamento basal até 25,4 Å (Figura 21b,c). O padrão do composto tratado com o-iodobenzoato tem uma perda de cristalinidade observada pela diminuição da

intensidade e alargamento das reflexões (Figura 21d).

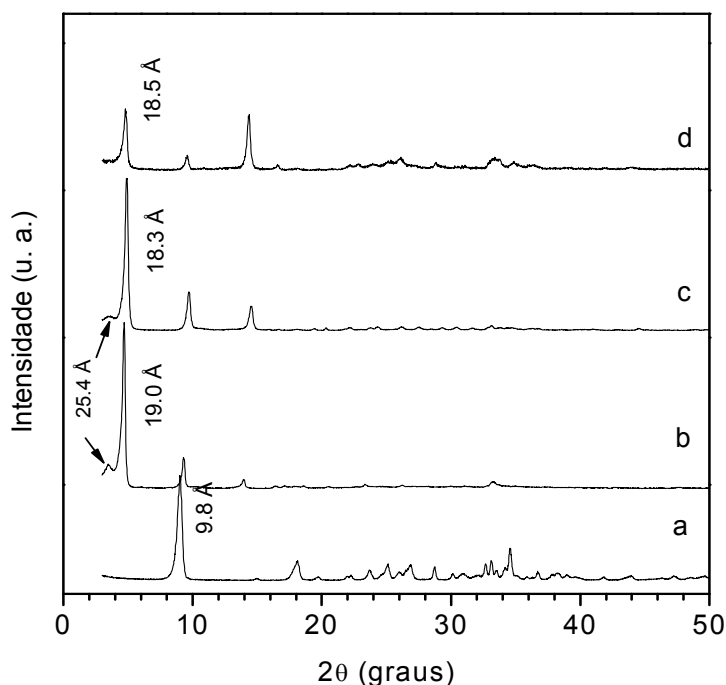


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM 1,0 MOL% DE COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.

6.2.2.2 Espectroscopia FTIR

A confirmação da presença dos íons orgânicos nos compostos resultantes da modificação foi feita por espectroscopia FTIR. As bandas intensas em 1380 e 1438 cm^{-1} do íon nitrato na matriz inicial (Figura 22a) desaparecem após o tratamento nas soluções dos sais, sendo substituídas por bandas de estiramento assimétrico de COO^- em 1600, 1585 e 1580 cm^{-1} para o benzoato, o-clorobenzoato e o-iodobenzoato respectivamente, assim como os estiramentos simétricos em 1404, 1399 e 1396 cm^{-1} na mesma sequência de íons. A banda de estiramento do anel aromático é observada em 1555 cm^{-1} para os três derivados (Figura 22c-d). Estes dados indicam que o íon nitrato foi deslocado pelos ânions orgânicos numa reação de troca iônica.

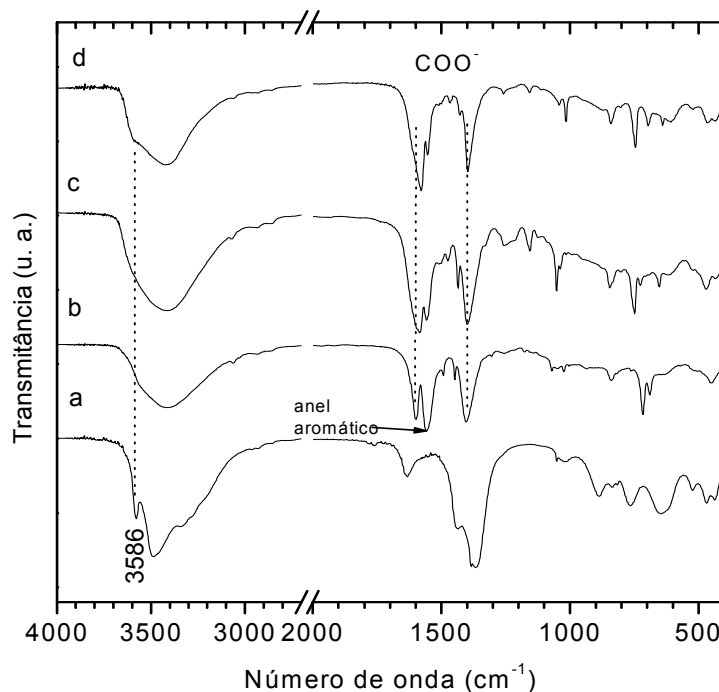


FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.

No espectro de da matriz HNZ1, forma-se uma banda larga na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} devida às vibrações de grupamentos hidroxila que mantém múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. Contudo, surge uma banda em 3586 cm^{-1} que é estreita pelo fato de serem hidroxilas livres no retículo lamelar, logo, com energias de vibração bem definidas. Após o tratamento com íons benzoato e o-clorobenzoato, esta banda desaparece indicando que os íons orgânicos reagiram parte das hidroxilas, podendo formar mais ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas o que resulta no desaparecimento da banda estreita ou no alargamento dela, como no composto modificado com o-iodobenzoato.

6.2.2.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

O perfil do espectro de EPR da matriz de HNZ1 (Figura 23a), formado pela superposição do espectro de cobre nos sítios octaédricos e tetraédricos, de acordo com os resultados da seção 6.1, conserva-se após o tratamento com as soluções de

íons benzoato e o-clorobenzoato como pode ser observado por comparação do espectro da matriz com os dos derivados (Figura 23a-c) e confirmado pela simulação dos espectros para o cobre em ambos os sítios catiônicos (Figuras 24,25,26). Da mesma forma que foi descrito na seção 6.1.2.4, para o cobre em sítios octaédricos, $g_{33} = g_{\parallel}$ e $g_{11} = g_{22} = g_{\perp}$.

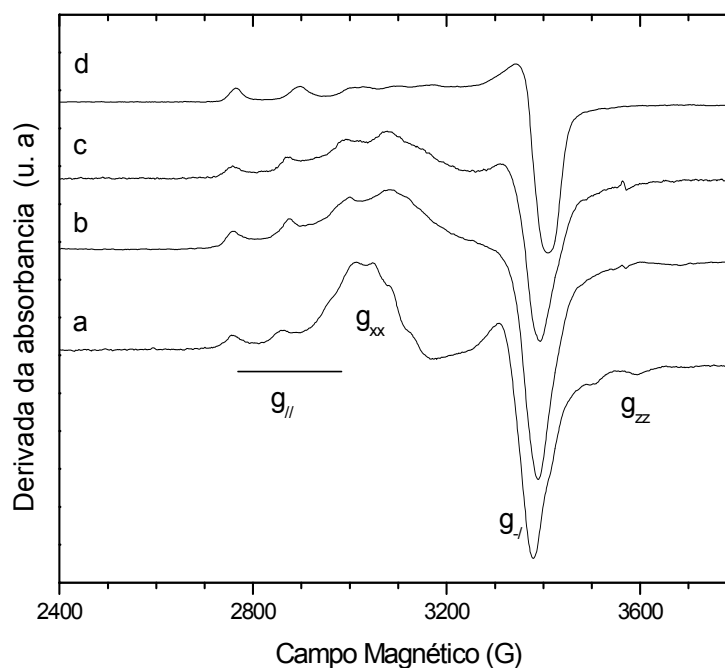


FIGURA 23 - ESPECTROS DE EPR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE E DE SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM OS ÍONS (b) BENZOATO, (c) O-CLOROBENZOATO E (d) O-IODOBENZOATO.

Já no derivado com o-iodobenzoato há uma diminuição da intensidade dos espectros dependentes de g_{11} e g_{22} do cobre em sítio tetraédrico (Figura 23d). Como visto no difratograma de raios-X deste último composto, ocorreu uma diminuição da cristalinidade, a qual possivelmente esteja associada à dissolução dos tetraedros que formam as lamelas do HNZ1 (Figura 21d), o que leva o desaparecimento do espectro de cobre característico destes sítios.

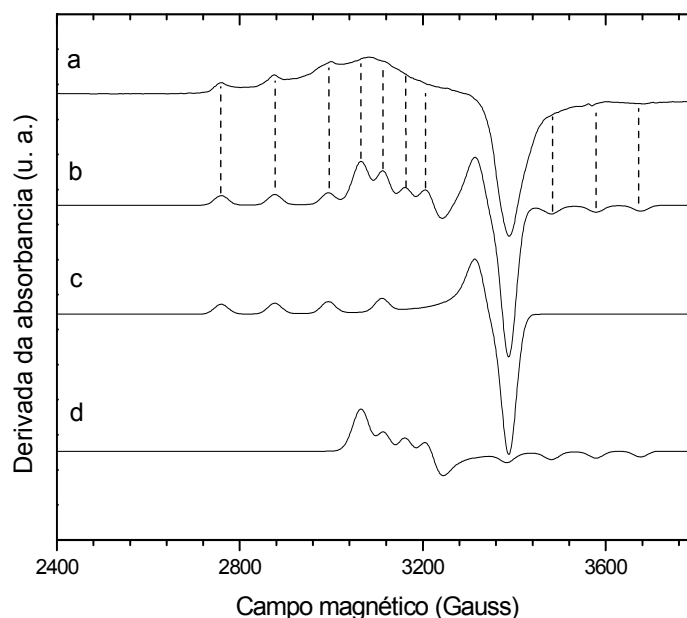


FIGURA 24 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON BENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS.

Este fato deve ser considerado em trabalhos de intercalação/funcionalização de hidroxissais do tipo IIb [12], uma vez que se reporta que os íons benzoato intercalados em hidroxinitrato de zinco que geram espaçamentos basais da ordem dos 18-19 Å, é devido à reação com os tetraedros das lamelas [151], porém também é cabível esta dimensão do espaço basal quando este tipo de íons interagem com lamelas formadas por octaedros [140,152]. No presente caso, o espaçamento de 18,5 Å é formado pela interação do o-iodobenzoato com a camada de octaedros de zinco.

Os parâmetros do *spin* do elétron dos derivados do HNZ1 (tabela 7) indicam mudanças nos derivados dos benzoatos em comparação com a matriz HNZ1. A razão $g_{||}/A_{||}$ para o cobre em sítios octaédricos tende a diminuir correlacionando com o menor pKa do ácido que deu origem ao ânion intercalado.

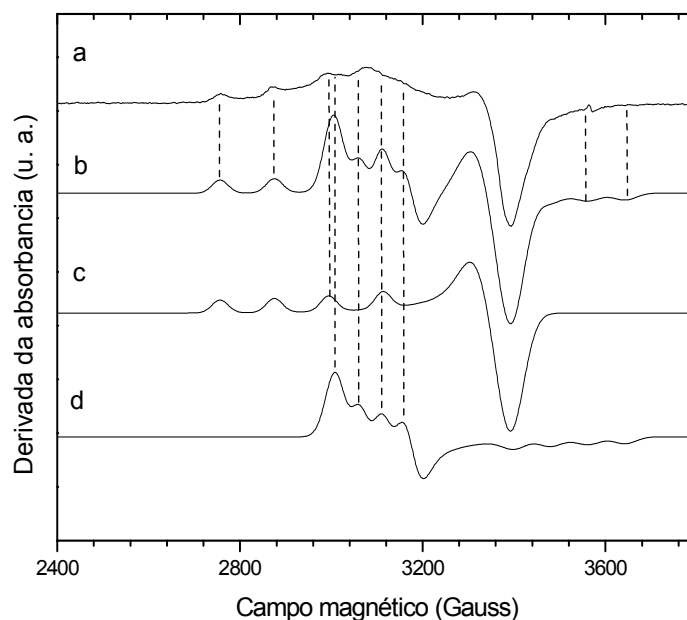


FIGURA 25 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON O-CLOROBENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS.

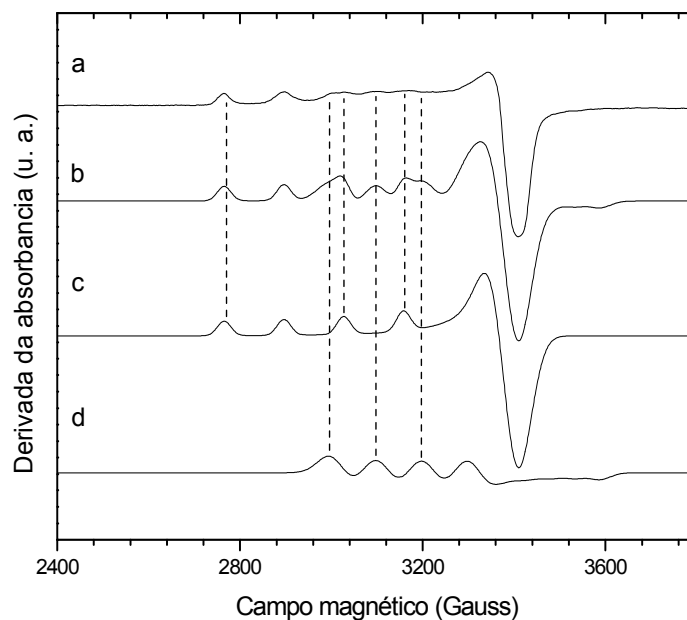


FIGURA 26 - ESPECTRO DE EPR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE INTERCALADO COM O ÍON O-IODOBENZOATO E (b) O ESPECTRO SIMULADO, QUE RESULTA DA SOMA DO ESPECTRO DE COBRE NOS SÍTIOS (c) OCTAÉDRICO E (d) TETRAÉDRICO DAS LAMELAS.

TABELA 7 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE $SPIN$ DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DO HNZ1 E SEUS DERIVADOS.

Material	HNZ1		Benzoato		o-clorobenzoato		o-iodobenzoato	
^a Sítio	O	T	O	T	O	T	O	^d T
g_{11}	2,089	2,274	2,082	2,223	2,083	2,260	2,070	2,210
g_{22}	2,089	-	2,082	-	2,083	-	2,070	-
g_{33}	2,400	2,020	2,380	1,980	2,380	1,985	2,358	1,992
^b A_{11}	16	41	15	48	15	52	2,5	103
A_{22}	16	-	15	-	15	-	2,5	-
A_{33}	113	80	130	90	132	75	144	50
^c g_{II}/A_{II}	212		183		180		163	
PKa			4,20		2,92		2,85	

^aO = octaédrico, T = tetraédrico. ^bValores $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ^c $g_{33} = g_{II}$ e $A_{33} = A_{II}$; unidades em cm. ^dSinal fraco.

O alto valor de g_{II}/A_{II} (212 cm) encontrado na matriz é causado pela funcionalização do íon NO_3^- às lamelas, onde coordenam aos íons Cu^{2+} dos sítios octaédricos (tabela 5). Aparentemente, em termos de ácido-base de Brönsted, nos compostos modificados, a razão g_{II}/A_{II} diminui quando a basicidade do contra-íon diminui.

No entanto, considerando o conceito de eletronegatividade, o iodo é um átomo menos eletronegativo (2,66) que o cloro (3,16), com isto, o elétron no íon o-iodobenzoato teria maior permanência no oxigênio ionizado do carboxilato, e portanto, maior probabilidade de interagir com o cobre, isto é, atenuando o caráter iônico do composto. Sabe-se que quando $g_{II} > 2,3$, aumenta o caráter iônico entre o cobre e as espécies coordenantes [153], logo, o caráter iônico seria mais marcado nos derivados do íon benzoato e o-clorobenzoato, ambos com valores de $g_{II} = 2,380$, enquanto no derivado do o-iodobenzoato é de $g_{II} = 2,358$.

Por outro lado, os parâmetros Hamiltonianos das posições tetraédricas sofrem também mudanças marcadas. O parâmetro g_{11} no HNZ1 é de 2,274 e diminui para 2,223, 2,260 e 2,210. Além do mais, a queda do valor da constante de acoplamento A_{33} está relacionada a uma mistura dos orbitais d_z^2 com $d_{x^2-y^2}$ [147], logo há uma maior mistura (isto é, distorção) do cobre nos sítios tetraédricos nos derivados do o-clorobenzoato e o-iodobenzoato.

Este fato evidencia que além dos íons carboxilato se coordenarem

diretamente aos centros metálicos das lamelas do hidroxissal nos sítios octaédricos, também os metais dos sítios tetraédricos estão envolvidos na reação, mas é a camada octaédrica funcionalizada que determina a separação entre as lamelas como mostrado na Figura 27.

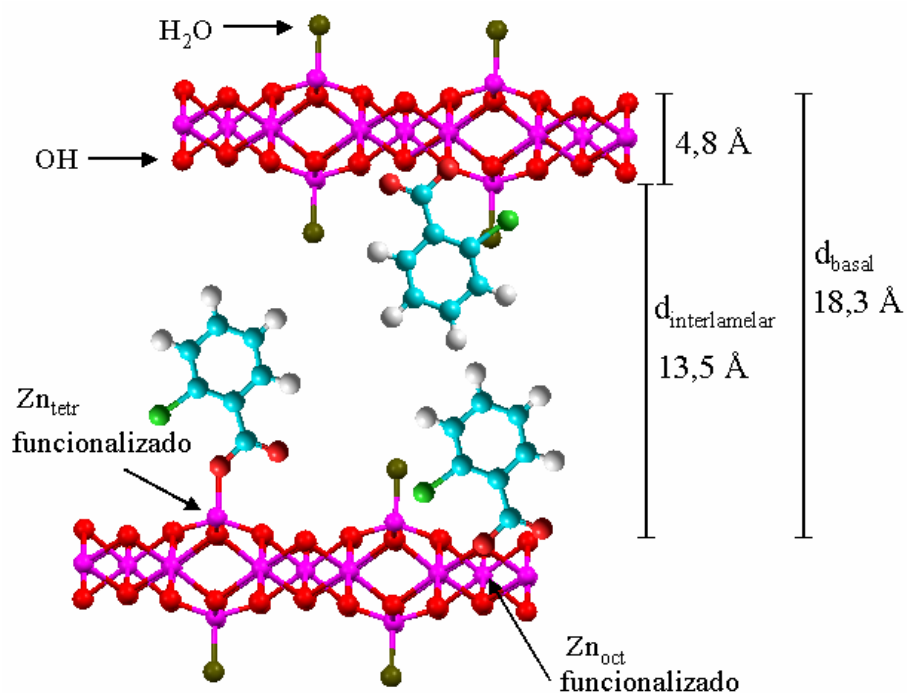


FIGURA 27 - ESQUEMA DA FUNCIONALIZAÇÃO DE ÍONS O-CLOROBENZOATO NOS OCTAEDROS E TETRAEDROS DE ZINCO ENTRE AS LAMELAS DE HIDROXINITRATO DE ZINCO

6.2.3. Conclusões parciais

A intercalação de íons benzoato, o-clorobenzoato e o-iodobenzoato ocorre por reação de troca iônica seguida da reação de funcionalização das lamelas inorgânicas, coordenando aos íons metálicos situados tanto nas posições octaédricas, quanto tetraédricas e formando uma dupla camada de íons orgânicos no espaço interlamelar. Espaçamentos basais da ordem dos 18,5 Å são formados por interação dos íons o-iodobenzoato com os cátions metálicos em sítios octaédricos.

Foi observado também que quanto menor o grau de basicidade do íon

orgânico (i.e. maior acidez do ácido inicial ou menor pKa dele) e/ou também mais eletronegativo o substituinte na posição orto, a razão $g_{||}/A_{||}$ tende a diminuir. Isto pode ser explicado pelo fato dos íons carboxilato serem ligantes mais fortes, o que causaria uma diminuição do parâmetro $g_{||}$ ou aumento de $A_{||}$, causando uma distorção tetragonal dos orbitais do cobre.

6.3 ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DE HIDROXINITRATO DE ZINCO E UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Zn/Al-NO₃ COM ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS.

6.3.1. Experimentos

6.3.1.2 Intercalações

As matrizes lamelares utilizadas nas reações desta seção contêm 0,2 mol% de cobre, e estão identificadas como HNZ02 e HDL02 na tabela 4. Para realizar a modificação das matrizes, num balão de 50 mL, adicionou-se 25 mL de solução 0,10 mol.L⁻¹ de sais orgânicos formados pela neutralização dos ácidos adípico (HOOC(CH₂)₄COOH), azelaico (HOOC(CH₂)₇COOH) e benzoico (C₆H₅COOH) com solução de amônia 30%. Uma solução adicional mais diluída foi utilizada neutralizando 5,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹ de ácido adípico. Em seguida, acrescentou-se entre 0,20 e 0,22 g do HNZ02 ou HDL02 e o pH foi ajustado em 8,0. A reação se manteve sob agitação à temperatura ambiente por 48 horas, seguido de separação do sólido por centrifugação, lavagem com água e secagem.

6.3.2. Discussão

6.3.2.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X do hidroxinitrato de zinco, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O (Figura 28a) já descrito na seção 6.1, indica que o espaçamento basal é de 9,9 Å e o espaço interlamelar corresponde à presença das duas camadas de tetraedros de zinco em lamelas adjacentes. A altura do tetraedro, de 2,6 Å, foi calculada a partir dos dados cristalográficos da literatura [19]. Os espaçamentos basais destas duas matrizes e seus derivados da intercalação com os ânions orgânicos foram calculados a partir de uma reflexão basal harmônica, citados entre parêntesis na tabela 8.

Os derivados do hidroxinitrato de zinco intercalados com os íons adipato e benzoato apresentaram padrões de difração com reflexões estreitas geradas por cristais de boa qualidade (Figura 28b,d), que diminui com o tratamento com o íon

azelato, observado pelo alargamento da base da reflexão basal (Figura 28c), da mesma forma que as reflexões dos padrões de difração do HDL02 e dos derivados intercalados com os íons azelato e adipato (Figura 28e,g).

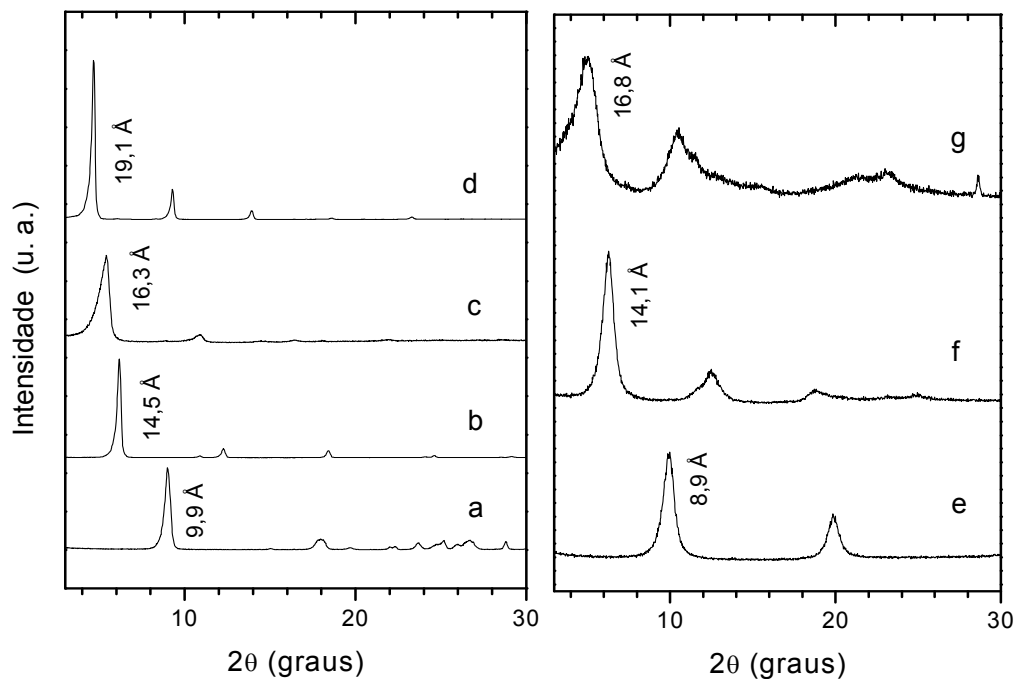


FIGURA 28 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM SOLUÇÃO DE (b) ADIPATO, (c) AZELATO E (d) BENZOATO; E (e) DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR INTERCALADO COM SOLUÇÃO DE (f) ADIPATO E (g) AZELATO.

Os incrementos dos espaçamentos basais do HNZ02 e do HDL02 tratados com solução de adipato, entre 9,3 a 9,7 Å, são suficientes para alocar aos íons adipato (8.7 Å de comprimento) em posição perpendicular às lamelas, podendo os íons estarem hidratados. As distâncias máximas entre oxigênios que poderiam contribuir para o aumento do espaço interlamelar dos íons orgânicos estão reportadas na tabela 8, e foram calculadas nas moléculas dos ácidos originais.

No caso do ácido azeláico, considerando a forma totalmente estendida, a maior distância é de 12,3 Å, próxima ao espaçamento interlamelar formado no HDL02 (12,0 Å) e maior do que no HNZ02 (11,5 Å). Por tratar-se de uma molécula longa, há mais possibilidades de flexões que permitam a adaptação do íon a estes

espaços interlamelares formados. As distâncias interlamelares dos derivados de HDL02 são semelhantes às dos derivados do HNZ02: 9,7 vs. 9,3 Å e 11,5 vs 12,0 Å com a intercalação do íon adipato e azelato, respectivamente. Sabendo que as lamelas de um HDL estão formadas unicamente por octaedros cujo centro é ocupado pelo cátion metálico, estas distâncias ajudam a sustentar a suposição de que os ânions orgânicos interagem também com as camadas octaédricas no HNZ02. Caso os ânions tivessem reagido na posição tetraédrica, os espaços interlamelares esperados dos produtos derivados do hidroxissal seriam 2,6 ou 2,5 Å maiores aos do HDL02, no caso de um tetraedro envolvido ou 5,2 Å, no caso de dois tetraedros envolvidos de duas lamelas adjacentes. No caso da intercalação de benzoato, a expansão deveu-se à formação de duas camadas de íons orgânicos no espaço interlamelar semelhante aos experimentos já reportados com o ácido benzóico [140,151].

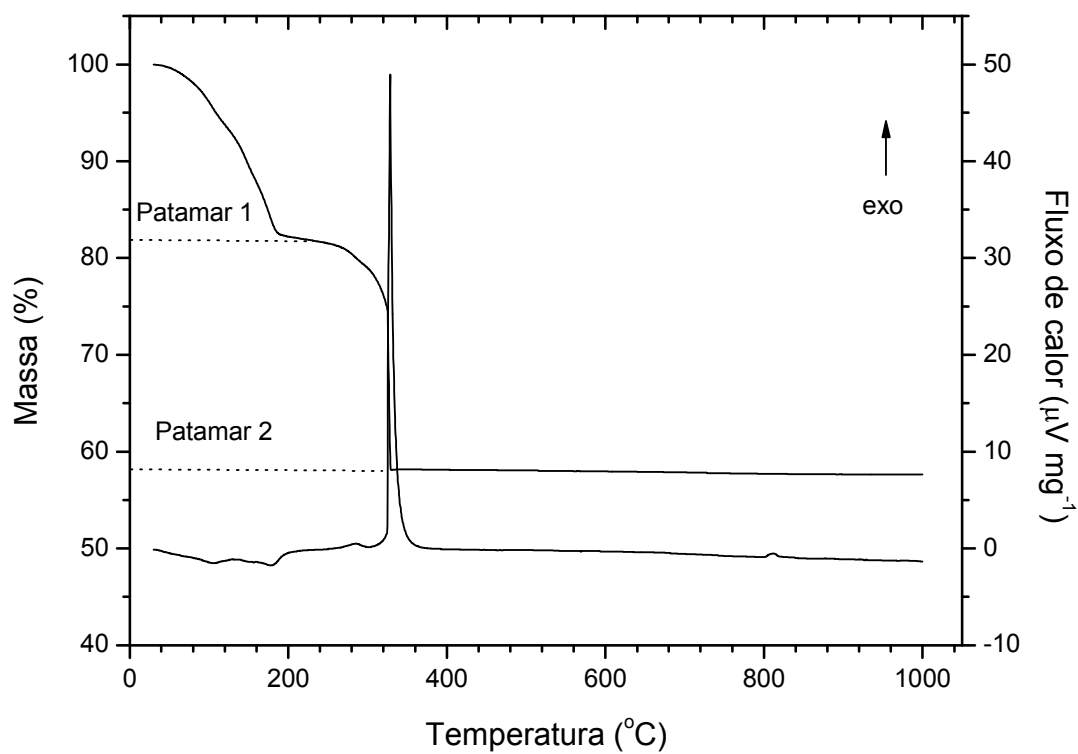
TABELA 8 - DISTÂNCIAS CALCULADAS A PARTIR DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO, DO HDL02 E DOS DERIVADOS DE AMBOS.

Matriz	Ânion	Distância basal (Å)	^a Distância interlamelar (Å)	^b Comprimento do íon (Å)
HNZ02	NO ₃ ⁻	9,9	5,1	3,8
HNZ02	Adipato	14,5	9,7	8,7
HNZ02	^c Adipato	14,5	9,7	8,7
HNZ02	Azelato	16,3	11,5	12,3
HNZ02	Benzoato	19,1	14,3	6,2(2) ^d
HDL02	NO ₃ ⁻	8,9	4,2	3,8
HDL02	Adipato	14,1	9,3	8,8
HDL02	Azelato	16,8	12,0	12,3

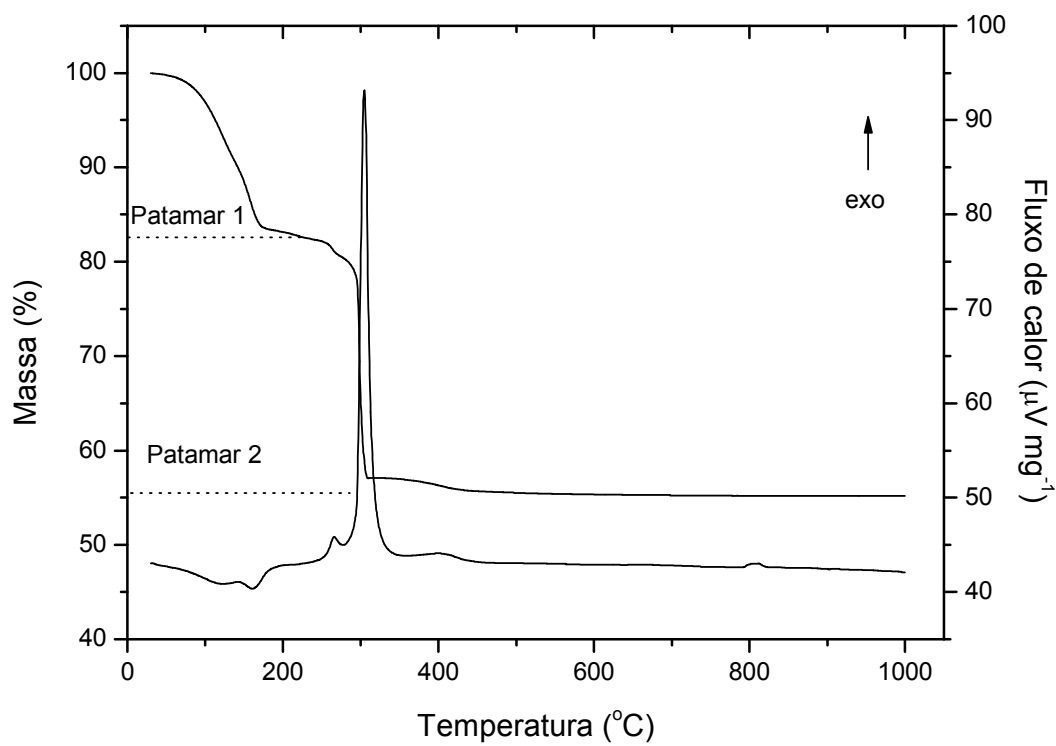
^aDistância calculada por subtração da espessura da lamela considerada igual à da brucita, 4,78 Å (ficha 44-1482 do JCPDS [142]); ^bDistância máxima gerada pelo íon, estimada com o programa Hyperchem [154]; ^cSolução diluída de $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹; ^dConsiderando que estes ânions formam bicamadas.

6.3.2.2 Análise térmica

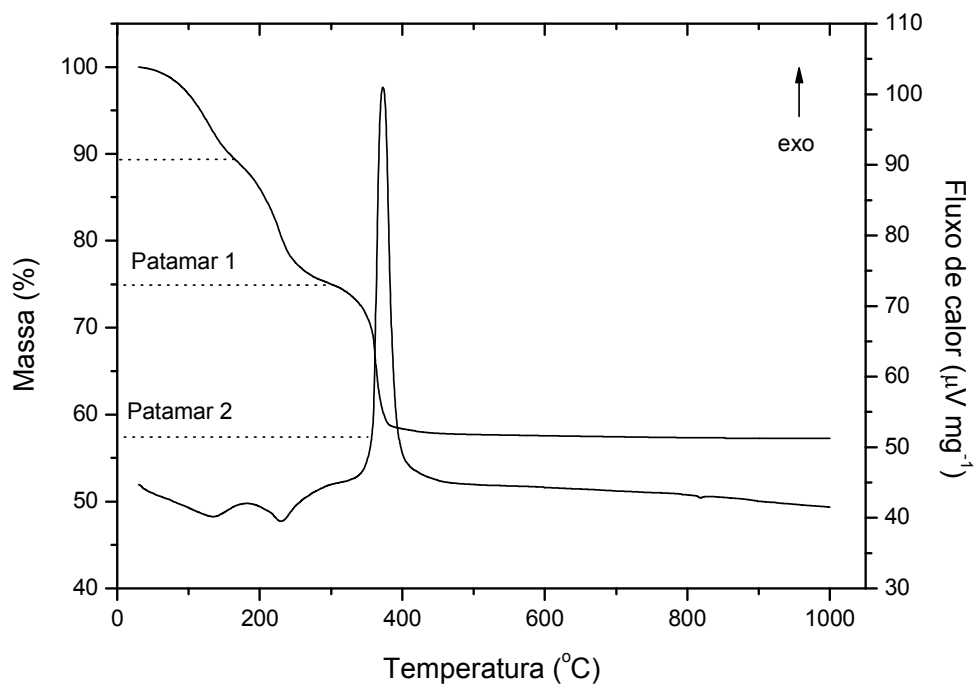
Os perfis de decomposição térmica dos derivados do HNZ02 e HDL02 estão apresentados nas Figuras 29a-d.



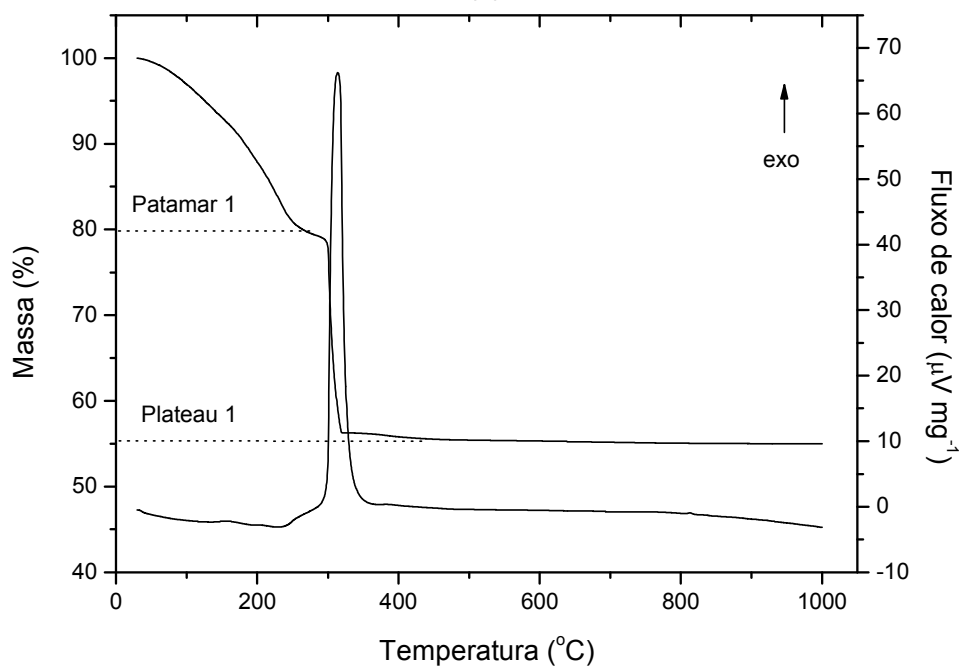
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 29 - PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO HNZ02 TRATADO NA SOLUÇÃO DE (a) ADIPATO E (b) AZELATO E DO HDL02 TRATADO NA SOLUÇÃO DE (c) ADIPATO E (d) AZELATO.

Nos processos de decomposição térmica dos quatro compostos são observados dois eventos principais, o primeiro corresponde à perda de água até

200°C (300°C para o HDL02) onde forma-se um primeiro patamar e o segundo, relativo à queima da matéria orgânica e desidroxilação da matriz, obtendo-se os respectivos óxidos metálicos (Figura 29a-d). Na maioria das amostras dois picos endotérmicos são observados, o que está associado à perda de água adsorvida/absorvida e água de hidratação do íon, respectivamente. Observou-se que as temperaturas médias de queima da matéria orgânica são maiores no HDL02. No caso do adipato, houve uma resistência à queima de 44°C, enquanto que com o azelato, essa diferença foi de 9°C (tabela 9). As temperaturas dos eventos térmicos foram obtidas nos máximos das inflexões dos picos de s-DTA.

TABELA 9 - CONTEÚDO DE ÁGUA E TEMPERATURAS MÉDIAS DE QUEIMA DE MATÉRIA ORGÂNICA (IDENTIFICADA PELO PICO EXOTÉRMICO).

Matriz / contra-íon	Teor de água (%)		Temperatura media de decomposição da matéria orgânica(°C)	
	Adipato	Azelato	Adipato	Azelato
HNZ02	17,79	16,85	329	305
HDL02	24,98	20,38	373	314

O principal objetivo da análise térmica foi a estimativa da composição dos derivados de ambas matrizes lamelares. Para o cálculo, o dado de partida foi o conteúdo de óxidos metálicos, onde podemos supor que dos derivados do HNZ02 restou ZnO, e dos derivados do HDL02 restou um óxido misto ZnCu/Al de relação molar 3:1 de acordo com a síntese. Para calcular a quantidade de contra-íons orgânicos, foi usada a faixa entre os patamares que correspondem à queima de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas. As composições estimadas a partir destas suposições se apresentam na tabela 10.

TABELA 10 - COMPOSIÇÕES DOS DERIVADOS DOS COMPOSTOS LAMELARES.

Matriz	Íon intercalado	Composição
HNZ02	Adipato	$Zn_5(OH)_8(Adip)_{0,81}(NO_3)_{0,38} \cdot 6,97H_2O$
HNZ02	Azelato	$Zn_5(OH)_8(Azel)_{0,81}(NO_3)_{0,38} \cdot 6,90H_2O$
HDL02	Adipato	$Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(Azel)_{0,05}(NO_3)_{0,15} \cdot 1,78H_2O$
HDL02	Azelato	$Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(Azel)_{0,09}(NO_3)_{0,07} \cdot 1,51H_2O$

*A presença de cobre é desconsiderada por se apresentar numa concentração baixa em relação ao zinco.

Observa-se uma deficiência de contra-íons orgânicos nos derivados de ambas as matrizes, que só seria possível se fossem compensadas por íons nitrato remanescentes. Se esta hipótese fosse correta, o espectro FTIR mostraria as bandas das vibrações do nitrato, porém o efeito dos íons remanescentes só será observado nos espectros de EPR.

6.3.2.4 Espectroscopia FTIR

Dos espectros FTIR serão discutidas as bandas designadas às vibrações dos contra-íons que são o principal objeto de estudo. Os espectros das matrizes HNZ02 e HDL02, como apresentado na seção 6.1, mostram acentuadas bandas de vibrações do íon nitrato: no HNZ02, a banda em 1370 cm^{-1} pertence ao íon com simetria D_{3h} (livre) com uma fração deles com simetria C_{2v} (ligados às lamelas), detectada pelo aparecimento da banda em 1440 cm^{-1} (Figura 30a).

Já no HDL02, o nitrato apresenta uma única banda em 1384 cm^{-1} , indicando que se encontra totalmente livre, com simetria D_{3h} (Figura 30e). Estas bandas desaparecem após as matrizes serem tratadas nas soluções dos ácidos carboxílicos, e surgem as bandas intensas dos estiramentos assimétricos, em 1557 , e simétrico, em 1398 cm^{-1} do grupamento COO^- dos ânions adipato (Figuras 30b,f), azelato (Figuras 30c,g) e benzoato (Figura 30d).

No espectro do derivado do HNZ02 com o íon adipato, nota-se que a banda em 1557 cm^{-1} sofre um alargamento que insinua a formação de uma nova banda em 1536 cm^{-1} (Figura 31a). Se neste espectro aparecem dois números de onda para o estiramento do grupo COO^- do íon adipato que é simétrico, deduz-se que esse grupo está em ambientes químicos distintos. Conhecendo isto e sabendo que a informação de XRD indica uma distância interlamelar maior que o tamanho do íon adipato, pode-se supor que um extremo do íon interage com as lamelas enquanto o outro poderia estar circundado por moléculas de água [140].

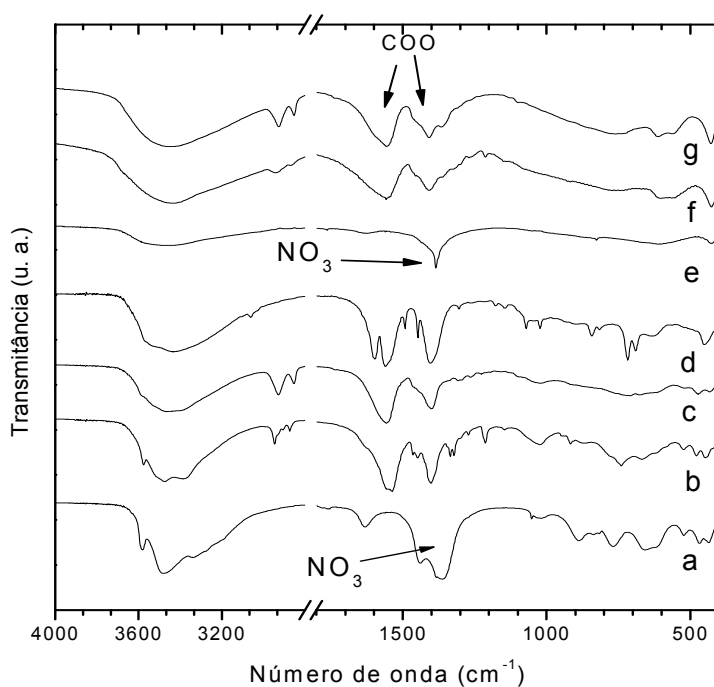


FIGURA 30 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDROXINITRATO DE ZINCO E SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO COM OS ÍONS (b) ADIPATO, (c) AZELATO E (d) BENZOATO; E DO (e) HDL02 E SEUS PRODUTOS DE INTERCALAÇÃO COM OS ÍONS (f) ADIPATO, (g) AZELATO.

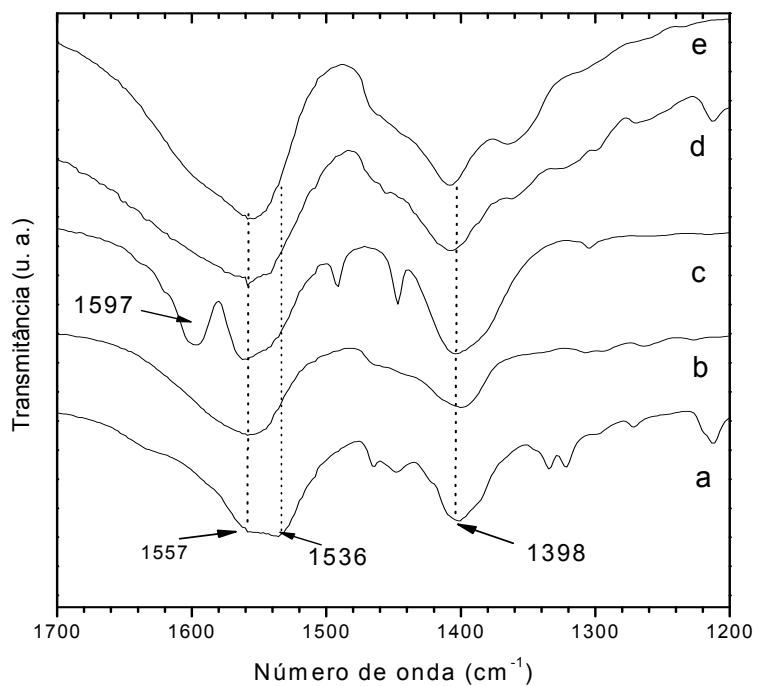
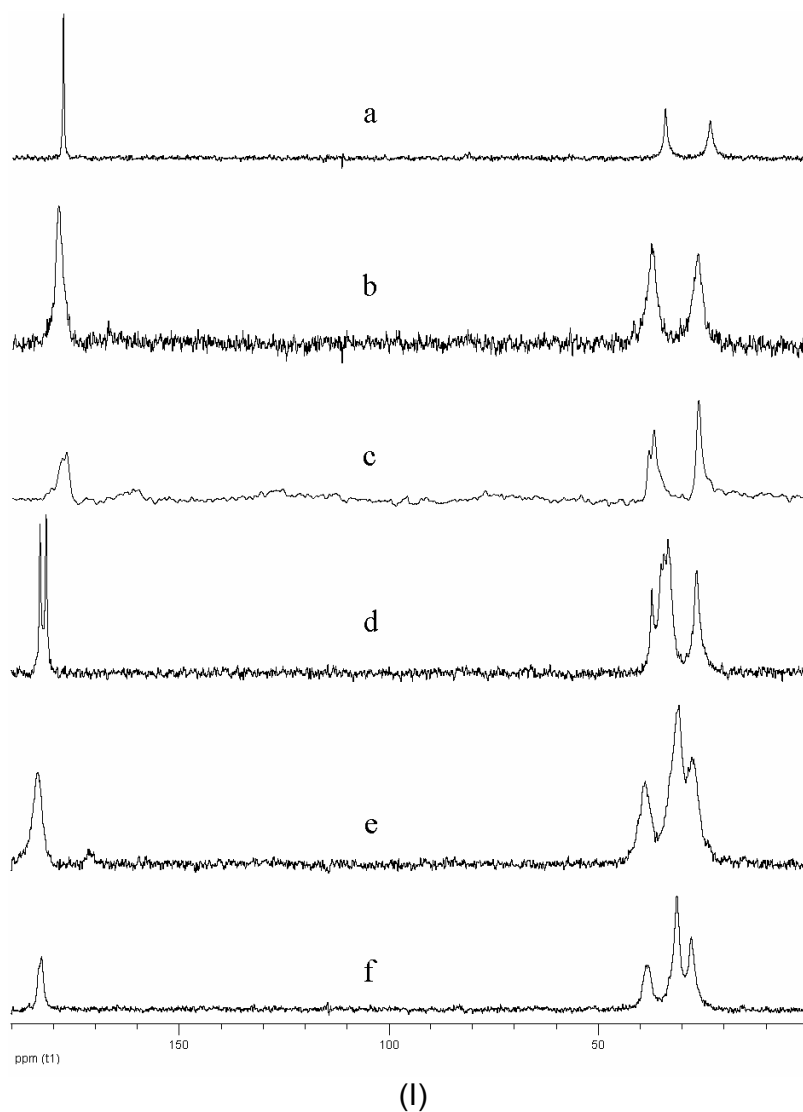


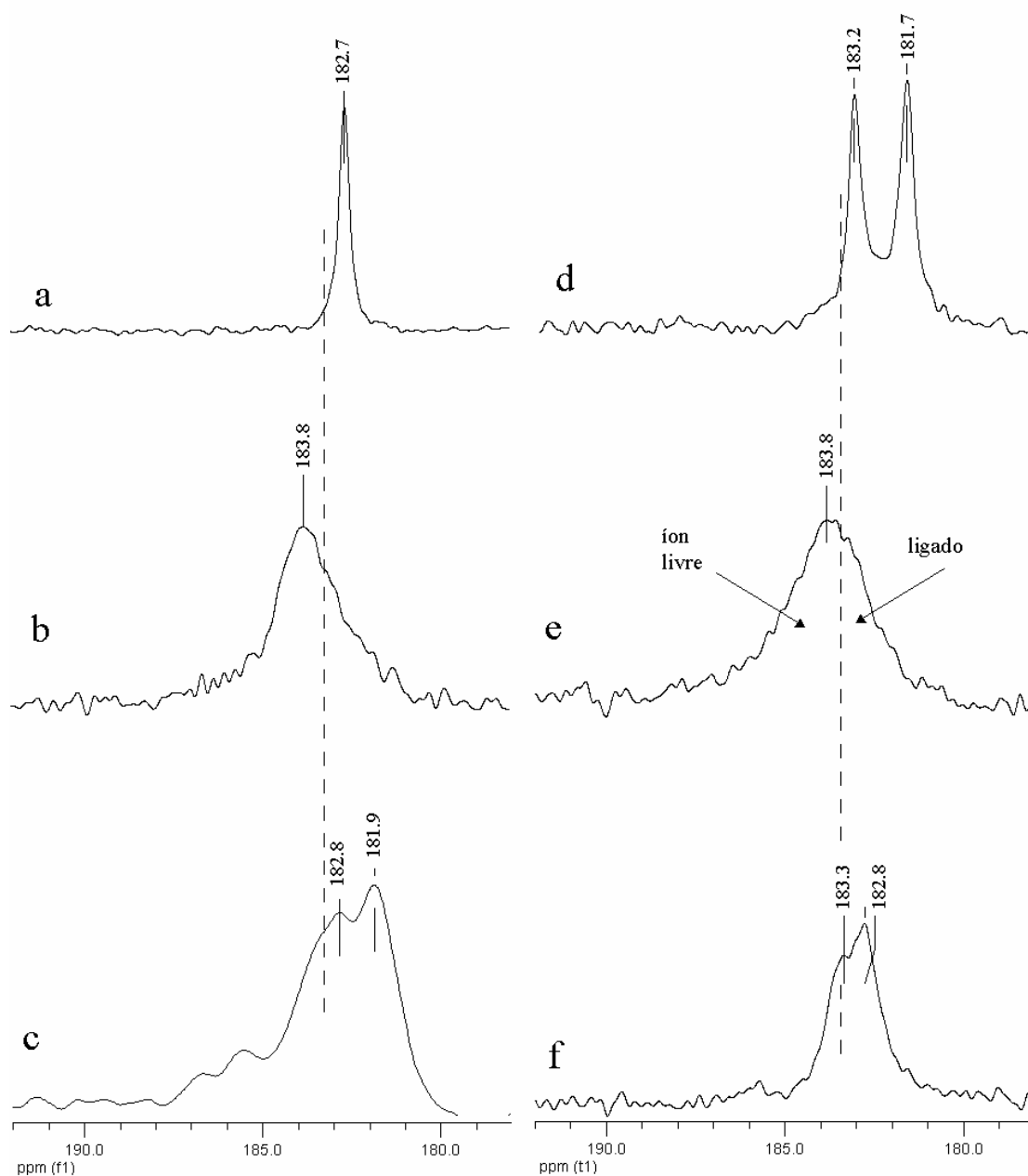
FIGURA 31 - AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR NA REGIÃO DAS BANDAS DOS ESTIRAMENTOS DO CARBOXILATO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM (a) ADIPATO, (b) AZELATO E (c) BENZOATO; E DO HDL02 INTERCALADO COM (d) ADIPATO E (e) AZELATO.

Nesta mesma matriz, HNZ02, o íon azelato e benzoato não apresentam um desdobramento claro (Figura 31b), nem os derivados do HDL com os íons adipato e azelato (Figura 31d,e).

6.3.2.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido foram obtidos para verificar o número de ambientes químicos dos grupos carboxilato dentro das matrizes lamelares (Figura 32-l(a-f)).





(II)

FIGURA 32 – (I) ESPECTROS DE NMR EM ESTADO SÓLIDO DE ^{13}C DO (a) ÁCIDO ADÍPICO E SEU ÂNION INTERCALADO (b) NO HDL02 E (c) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO; E DO (d) ÁCIDO AZELÁICO E SEU ÂNION INTERCALADO (e) NO HDL02 E (f) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO. (II) AMPLIAÇÃO DAS REGIÕES CORRESPONDENTES AO SINAL DE ^{13}C CARBOXÍLICO NOS ESPECTROS DO (a) ÁCIDO ADÍPICO E SEU ÂNION INTERCALADO (b) NO HDL02 E (c) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO; E DO (d) ÁCIDO AZELÁICO E SEU ÂNION INTERCALADO (e) NO HDL02 E (f) NO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

O espectro de ^{13}C do ácido adípico antes da reação apresentou 3 sinais: um em 24 ppm referente aos dois carbonos equivalentes no centro da cadeia

orgânica (metilenos β), seguido do sinal em 35 ppm dos carbonos equivalentes vizinhos dos carbonos carboxílicos (metilenos α) (não mostrado), e finalmente um único sinal aparece em 182,7 ppm indicando a equivalência dos carbonos carboxílicos, e é nesta região de alta frequência que são avaliados os derivados híbridos (Figura 32-IIa). Após o ácido adípico ser neutralizado e incorporado no HDL02, o sinal do carbono carboxílico deslocou-se até 183,8 ppm (Figura 32-IIb). Este deslocamento foi semelhante ao que ocorre em experimentos em solução, onde o sinal do carbono carboxílico é maior, até 5 ppm, no íon do que no ácido protonado [153]. Isto indica que, nas galerias interlamelares, o íon adipato está presente na forma ionizada com o mesmo ambiente químico em ambos os extremos do íon. O HNZ02 tratado com a solução de adipato $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ mostrou um conjunto complexo de picos que talvez seja interação de íons adipato durante o ingresso entre as lamelas (espectro não mostrado). Para simplificar a análise, preparou-se um outro material tratando o HNZ02 com uma solução de adipato $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. O espectro deste composto, na região do carboxilato, possui dois sinais (Figura 32-IIc): um em 182,8 ppm que é semelhante ao valor do carbono carboxílico no ácido adípico (182,7 ppm), o que faz suspeitar que o adipato no HNZ02 esteja num ambiente eletrônico mais próximo à forma protonada, e outro sinal em 181,9, que poderia estar associado ao carboxilato que interage com as lamelas do HNZ02 como será discutido na seção seguinte sobre EPR.

Considerando que ambos os sinais situam-se a uma frequência ligeiramente menor em comparação com o sinal encontrado no HDL02, pode-se intuir que o adipato não esteja na forma livre como no HDL02, e sim funcionalizado às lamelas do HNZ02 ou protonado, uma vez que a frequência é mais próxima do valor da forma protonada (Figura 32-IIa).

O espectro do ácido azeláico apresenta dois picos em 183,2 e 181,7 ppm (Figura 32-IId), o qual está associado a duas conformações da molécula no estado sólido, o que gera dois ambientes químicos diferentes [156]. Este tipo de espectro com desdobramento no sinal do carboxilato já tem sido apresentado na literatura

[157]. O íon azelato intercalado no HDL02 apresenta um sinal largo centrado em 183,8 ppm, igual ao do espectro do adipato (Figura 32-IIe). Em princípio, mantém-se a mesma hipótese de que o íon está livre entre as lamelas em razão do deslocamento a frequência maior e a formação do sinal único. Porém este sinal Gaussiano é mais largo do que no caso do adipato, a base abrange desde 182,4 até 184,8 ppm, que inclui o valor identificado para a espécie protonada do ácido azeláico, portanto, alguma fração dos íons azelato poderia estar protonada ou interagindo com as lamelas de HDL02.

Quando o azelato é intercalado no HNZ02, apresenta um sinal em 183,3 ppm, que é idêntico ao sinal obtido quando o íon azelato é intercalado no HDL02 e no ácido adípico e outro em 182,8 ppm (Figura 32-IIf). Um dos dois picos pode estar associado ao extremo carboxílico interagindo com as lamelas de HNZ02, da mesma forma que acontece com adipato no HNZ02, e o outro a uma forma em que o carboxilato protona ou forma ligações de hidrogênio com as hidroxilas da matriz. Os dados de EPR forneceram informações que ajudam a solucionar essa dúvida.

6.3.2.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Após a detecção de diferentes ambientes químicos dos íons adipato e azelato intercalados no HNZ02, realizaram-se as medidas de EPR para verificar mudanças no entorno químico do Cu^{2+} inserido como cátion sonda nas lamelas dos dois compostos lamelares. Os espectros coletados à temperatura ambiente se diferenciam em dois grupos: o grupo do HDL02 e seus derivados, cujo espectro é formado por cobre em sítios octaédricos (Figura 33a-c); e do grupo do HNZ02 e seus derivados, que são formados por cobre em sítios octaédricos e tetraédricos (Figura 33d-g).

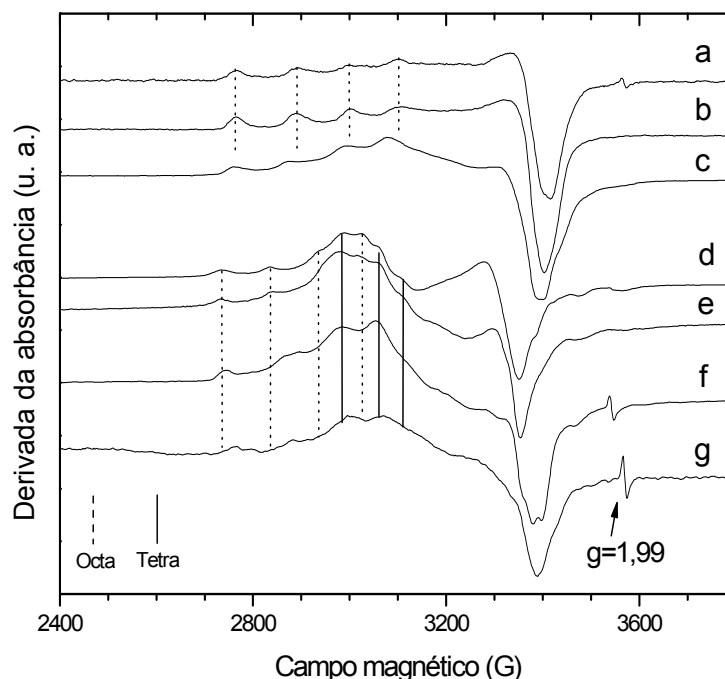


FIGURA 33 - ESPECTROS DE EPR COLETADOS A TEMPERATURA AMBIENTE DO (a) HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E SEUS DERIVADOS COM ÍONS (b) ADIPATO E (c) AZELATO; E DO (d) HIDROXINITRATO DE ZINCO E SEUS DERIVADOS COM ÍONS (e) ADIPATO, (f) AZELATO E (g) BENZOATO.

Este fato fica claro com a simulação do espectro da matriz de HNZ02 (Figura 34), onde se observa que o espectro é resultado da soma de dois espectros de cobre em ambos os sítios catiônicos da estrutura do HNZ. Os parâmetros Hamiltonianos extraídos das respectivas simulações estão listados na tabela 11. O sinal estreito de $g = 1,99$ nos espectros das Figuras 33a,f,g, já foi discutido na seção 6.1.2.4.

Também na mesma seção, percebeu-se que a simulação dos parâmetros Hamiltonianos dos espectros cobre em sítios octaédricos, tanto nos HDLs quanto nos HNZs mostraram que $g_{33} = g_{||}$, $g_{11} = g_{22} = g_{\perp}$, $A_{33} = A_{||}$, $A_{11} = A_{22} = A_{\perp}$ e $g_{||} > g_{\perp} > 2$, indicando que o cobre apresenta distorção tetragonal ao longo do eixo z [146,147]. Retomando a análise da razão $g_{||}/A_{||}$, como visto na seção 6.2, partiu-se a avaliar as mudanças nos centros de cobre. Os valores calculados, ao redor de 200 cm, são característicos do cobre com alta distorção tetraédrica ou vinculados a ligantes de campo cristalino fraco [148].

TABELA 11 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DE *SPIN* DO Cu^{2+} UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DOS COMPOSTOS LAMELARES.

	HDL-02	HDL-Adip	HDL-Azel	HNZ02		HNZ-Adip		HNZ-Azel			HNZ-Benzoato	
^a Sítio	O	O	O	O	T	O	T	O	O	T	O	T
g_{11}	2,069	2,076	2,082	2,089	2,274	2,087	2,272	2,072	2,077	2,274	2,0955	2,245
g_{22}	2,069	2,076	2,082	2,089	-	2,087	-	2,072	2,077	-	2,0955	-
g_{33}	2,362	2,368	2,385	2,400	2,020	2,393	2,025	2,375	2,380	2,020	2,377	2,005
^b A_{11}	13	12	18	15	41	14	45	9	12	41	27	65
A_{22}	13	12	18	15	-	14	-	9	12	-	27	-
A_{33}	139	136	123	113	80	120	92	130	125	72	132	32
^c $g_{ }/A_{ }$	170	174	194	212		199		183	190		180	

^aO = octaédrico, T = tetraédrico. ^b $\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ^c $g_{33} = g_{||}$ e $A_{33} = A_{||}$; unidades em cm.

Nos espectros do cobre no HDL02, detecta-se um valor $g_{||}/A_{||}$ de 170 cm, que foi associado ao cobre coordenado por hidroxilas na seção 6.1. Este valor continua praticamente o mesmo após a intercalação do adipato, em 174 cm. Isto reforça a hipótese formulada a partir da informação das espectroscopias de NMR e FTIR, em que o adipato, estando livre nas galerias interlamelares, não perturba o espectro de EPR do cobre porque este cátion continua coordenado exclusivamente por hidroxilas, como mostrado na Figura 35a. Por outro lado, a intercalação de azelato perturba o espectro de cobre, diminuindo o valor de $A_{||}$ e/ou aumentando o valor de $g_{||}$ e conseqüentemente, aumentando $g_{||}/A_{||}$ até 194 cm.

Pode-se inferir que algumas hidroxilas que coordenam o cobre foram substituídas por carboxilatos, que sendo um ligante de campo cristalino levemente mais fraco, levou ao aumento do parâmetro $g_{||}$ [157]. Neste composto, esperava-se ter unicamente íons livres por ser derivado do HDL02. No entanto, retomando o espectro de NMR- ^{13}C do carbono carboxílico deste material (Figura 32-Ile), observa-se que existe uma diferença no espectro do derivado do adipato (Figura 32-Ilb). Este sinal é gaussiano e (embora o pico em 183.8 ppm sugerisse a forma ionizada livre) sua base abrange de 182,5 até 184,8 ppm, logo, há uma região do pico <183,8 ppm que corresponde à frequência do sinal do carbono carboxílico do ácido azeláico (Figura 32-Ild). Desta forma, esta região de baixa frequência do sinal se associa aos carboxilatos ancorados às lamelas de HDL02 que, conseqüentemente, são a causa

da razão $g_{||}/A_{||} = 194$ cm. A outra metade do sinal $\geq 183,8$ ppm é atribuída aos grupamentos carboxilato livres ou solvatados. Portanto, os íons azelato dentro da estrutura do HDL02 têm extremos livres e ligados, como observado na Figura 35b.

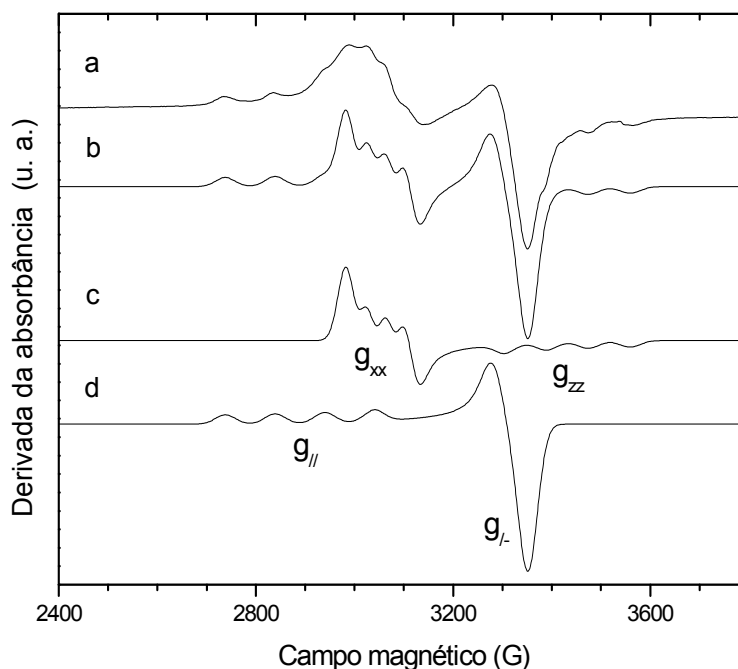


FIGURA 34 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR COLETADO À TEMPERATURA AMBIENTE (a) DO HNZ02 E O ESPECTRO SIMULADO (b) FORMADO PELA SOMA DO ESPECTRO DO Cu^{2+} NOS SÍTIOS (c) TETRAÉDRICOS E (d) OCTAÉDRICOS.

Pode-se inferir que algumas hidroxilas que coordenam o cobre foram substituídas por carboxilatos, que sendo um ligante de campo cristalino levemente mais fraco, levou ao aumento do parâmetro $g_{||}$ [157]. Neste composto, esperava-se ter unicamente íons livres por ser derivado do HDL02. No entanto, retomando o espectro de NMR- ^{13}C do carbono carboxílico deste material (Figura 32-Ile), observa-se que existe uma diferença no espectro do derivado do adipato (Figura 32-IIb). Este sinal é gaussiano e (embora o pico em 183,8 ppm sugerisse a forma ionizada livre) sua base abrange de 182,5 até 184,8 ppm, logo, há uma região do pico $< 183,8$ ppm que corresponde à frequência do sinal do carbono carboxílico do ácido azeláico (Figura 32-IId).

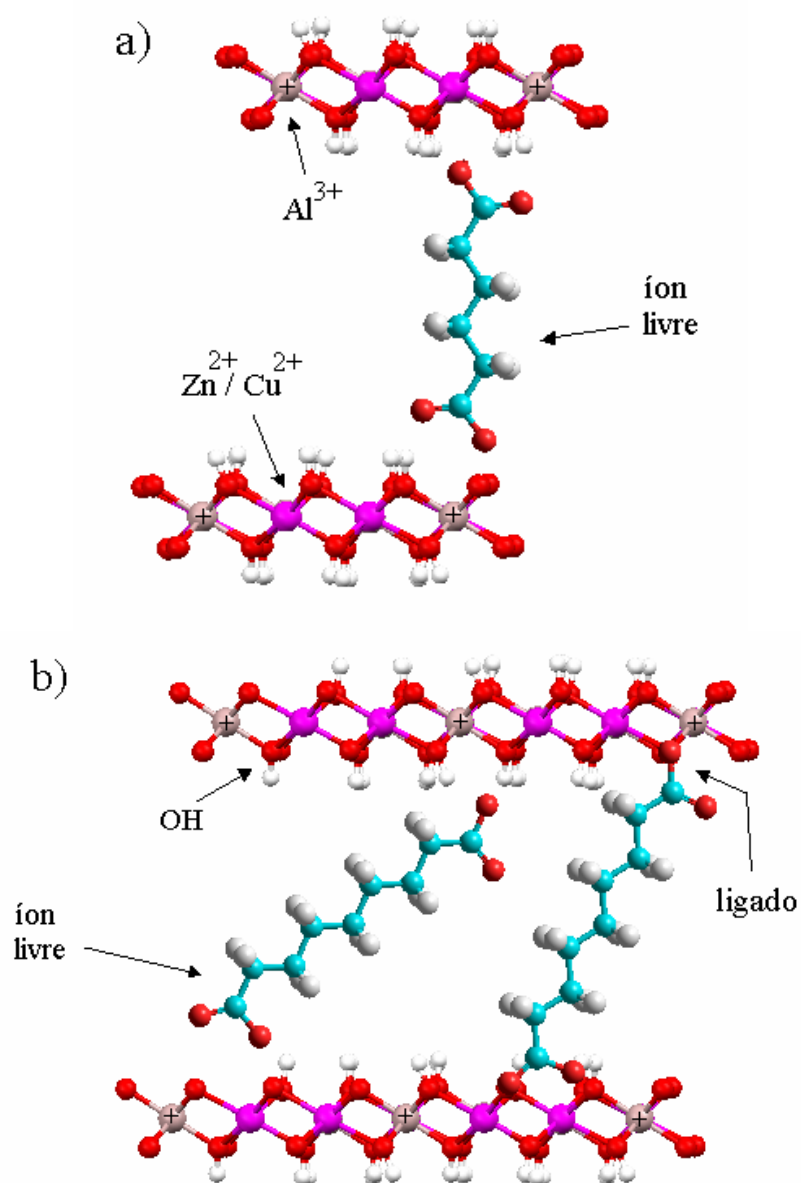


FIGURA 35 - ARRANJOS PROPOSTOS PARA OS DERIVADOS DO HDL02 INTERCALADOS COM ÍONS (a) ADIPATO E (b) AZELATO.

Desta forma, esta região de baixa frequência do sinal se associa aos carboxilatos ancorados às lamelas de HDL02 que, conseqüentemente, são a causa da razão $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 194$ cm. A outra metade do sinal $\geq 183,8$ ppm é atribuída aos grupamentos carboxilato livres ou solvatados. Portanto, os íons azelato dentro da estrutura do HDL02 têm extremos livres e ligados, como observado na Figura 35b.

Por sua vez, o valor de $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 212$ cm encontrado no HNZ02, reportado na

seção 6.1, é explicado pela presença de íons nitrato ligados às lamelas uma vez que o íon nitrato, como ligante de campo cristalino fraco, induz ao aumento de $g_{||}$ e/ou diminuição de $A_{||}$. Após o tratamento do HNZ02 com a solução de adipato, a razão $g_{||}/A_{||}$ diminuiu para 199 cm e quando tratado com a solução de azelato os espectros simulados revelaram íons Cu^{2+} em dois sítios octaédricos (tabela 11) com valores de $g_{||}/A_{||}$ de 183 e 190 cm. O fato de se ter detectado dos tipos de sítios octaédricos no derivado de azelato pode-se associar a uma deformação das lamelas que também alarga o pico de difração basal no difratograma de XRD (Figura 28c).

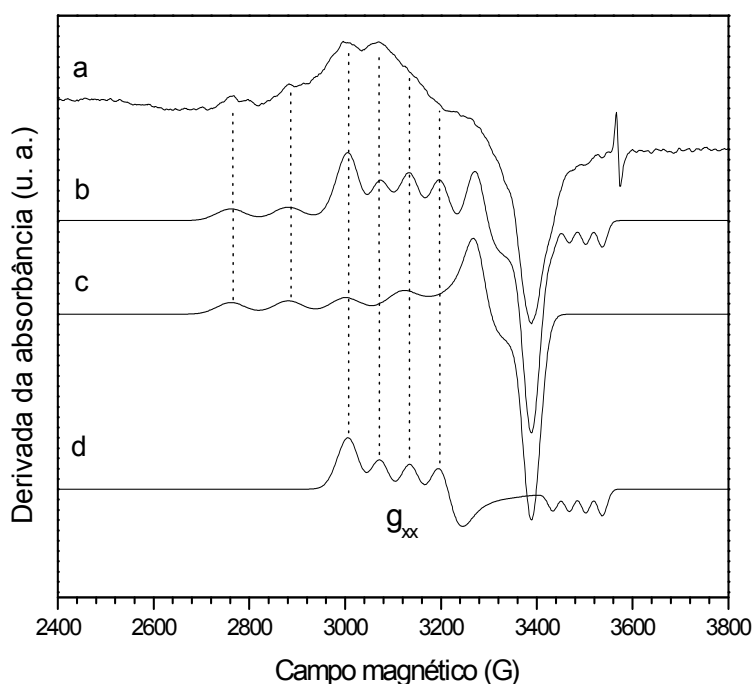


FIGURA 36 - ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EPR (a) DO HNZ02 INTERCALADO COM BENZOATO E A SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE COBRE EM SÍTIO (d) TETRAÉDRICO, (c) OCTAÉDRICO E (b) A SOMA DE AMBOS.

Os espectros dos derivados do HNZ02 com adipato e azelato apresentam valores de $g_{||}/A_{||}$ menores que o encontrado na matriz (212 cm). Isto faz sentido, considerando-se que os carboxilatos coordenam o cobre, uma vez que o carboxilato é ligante de campo cristalino mais forte que NO_3^- . Isto significa que o adipato e azelato se ligam à camada octaédrica das lamelas de HNZ02 e sabendo isto, pode-

se associar um dos dois sinais de carbono carboxílico do espectro de NMR- ^{13}C a carboxilatos ligados às lamelas, que seriam aqueles mais próximos ao valor do sinal dos ácidos protonados. Desta forma a região determinada como ancorada no azelato intercalado no HDL02, corresponde ao sinal em 182,8 ppm do adipato no HNZ02 (Figura 32-IIc) e 183,3 ppm (Figura 32-IIf) do azelato no HNZ02. Os outros sinais em menor frequência, 181,9 e 182,8 ppm no adipato e azelato respectivamente, poderiam ser de uma forma de ligação de hidrogênio com as hidroxilas da matriz, que se diferenciam da ligação de hidrogênio que ocorre com os carboxilatos intercalados no HDL02. Essa ligação seria com as moléculas de água de solvatação e por isso o deslocamento do sinal ocorre a maior frequência do que no ácido correspondente. Os arranjos dos íons adipato e azelato dentro da estrutura de HNZ02 estão representados nas Figuras 37a,b.

Os espectros de cobre em sítios tetraédricos mostraram também mudanças leves. Embora na simulação destes espectros não seja possível detectar o efeito do parâmetro g_{22} , o efeito sobre os fatores g_{11} e g_{33} foi evidente e percebeu-se que os parâmetros Hamiltonianos da matriz HNZ02, com valores de $g_{11} = 2,274$ e $g_{33} = 2,020$, conservam-se próximos após as reações como adipato e azelato, mudando levemente as constantes de acoplamento. O espectro do HNZ02 tratado com a solução de benzoato (Figura 36) revelou que o cobre em sítio octaédrico é coordenado pelo íon benzoato, como sugere a razão $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ de 180 cm, que é semelhante aos valores encontrados com o adipato e azelato (tabela 10).

Além disto, o espectro do cobre nos sítios tetraédricos revela que os parâmetros Hamiltonianos, em relação com a matriz, diminuem para $g_{11} = 2,245$ e $g_{33} = 2,005$.

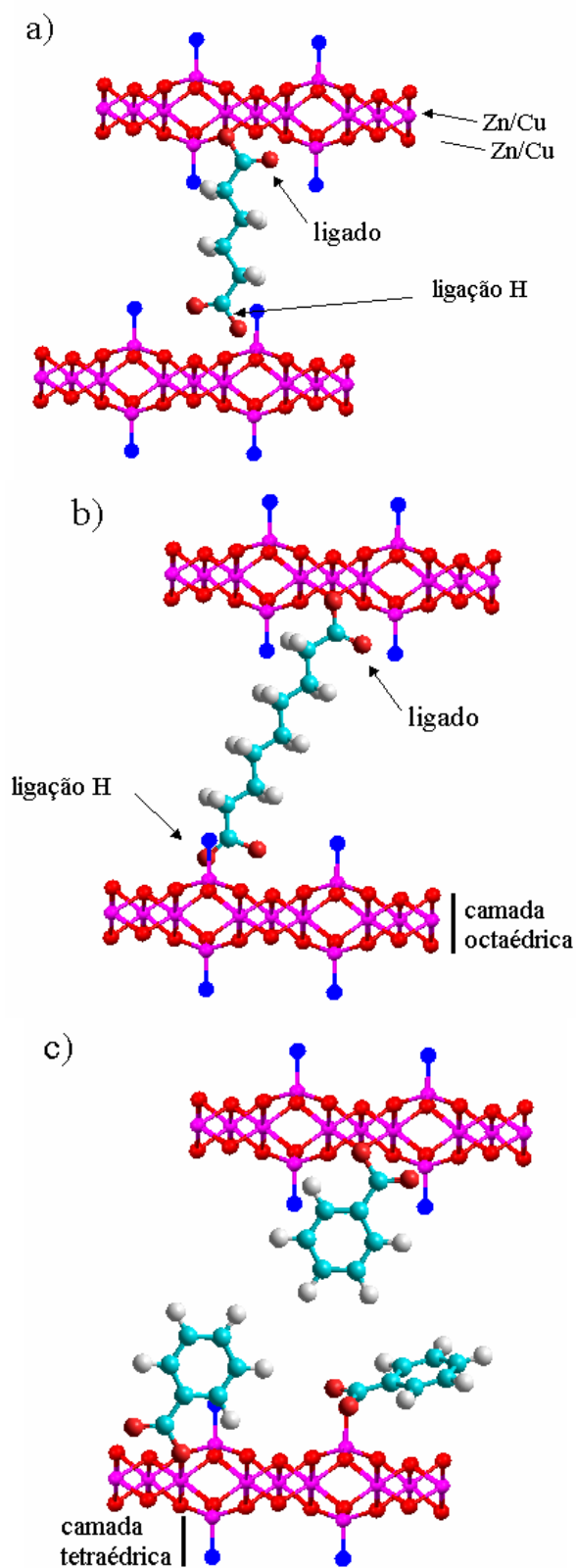


FIGURA 37 - ARRANJOS PROPOSTOS PARA OS DERIVADOS DO HNZ02 INTERCALADO COM ÍONS (a) ADIPATO, (b) AZELATO E (c) BENZOATO.

O fato de que o benzoato possua só um extremo ionizado e tenha menor volume do que os dicarboxilatos, faz com que sua mobilidade seja maior e consiga reagir com as camadas inorgânicas de tetraedros, enquanto que os dicarboxilatos têm maior restrição estérica e os dois extremos ionizados limitam o número de arranjos entre as lamelas (Figura 36c).

6.3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A coleta das imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos derivados do HDL02 é difícil já que as partículas das amostras degradam com o feixe de elétrons. Esta dificuldade de coletar as imagens tem sido enfrentada já por outros autores [158-160]. Durante o tempo de focalização das amostras, percebia-se, em tempo real, a forma em que as partículas se degradavam até formar um material amorfo, como no caso do HDL02 tratado com o íon adipato (Figura 38a,b).

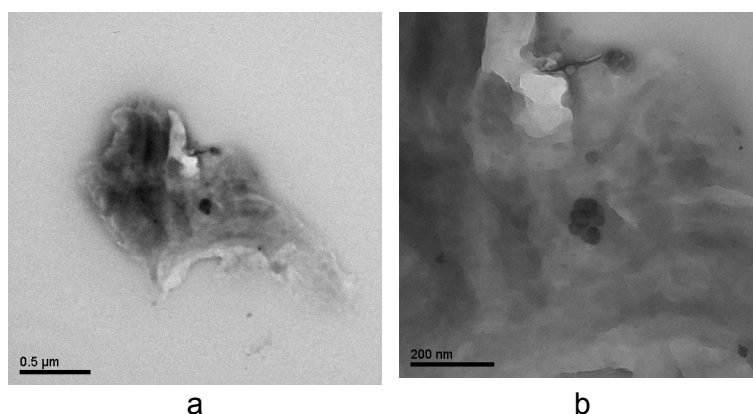


FIGURA 38 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO COLETADA A 80 kV DO HDL02 TRATADO COM ÍONS ADIPATO.

Apesar da dificuldade, foram adquiridas algumas imagens do HDL modificado com azelato, onde se percebe a formação de partículas com forma de lentilhas, de arestas retas (Figura 39a). As regiões claras aparecem no momento em que amostra é focalizada, portanto essas manchas na fotografia indicam o começo da degradação pelo feixe de elétrons. Contudo a maior parte das imagens coletadas apresentou um aspecto amorfo como o da Figura 39b.

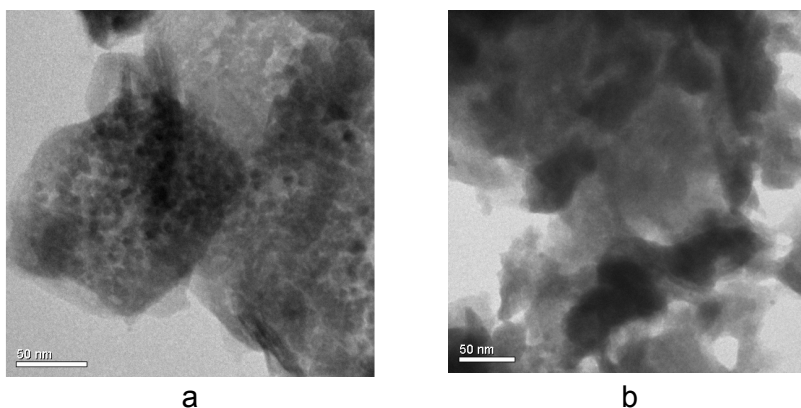


FIGURA 39 - (a,b) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DO DERIVADO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COM OS ÍONS AZELATO.

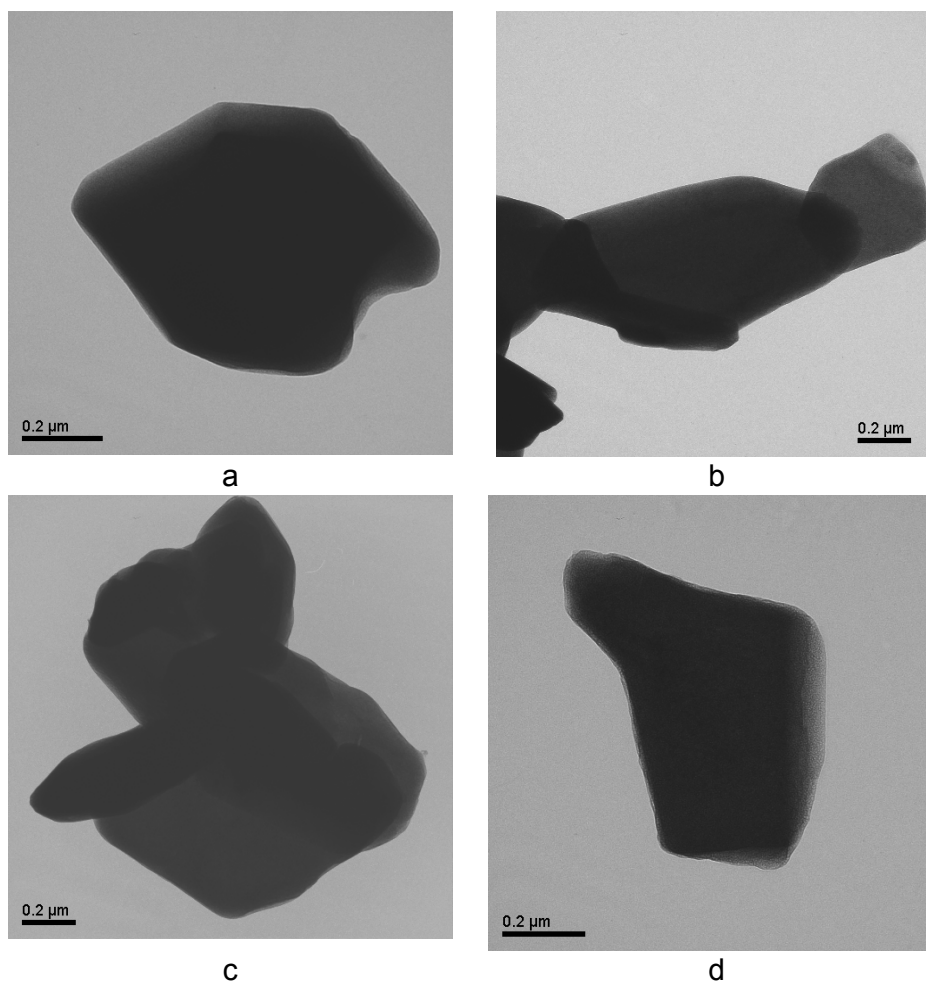


FIGURA 40 - (a-d) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

As imagens de HNZ02 têm uma leve tendência a formar lentilhas que

podem ser hexagonais (Figura 40a) ou sofrer alargamentos (Figura 40b). De maneira geral, elas se apresentam como mistura das duas formas (Figura 40c). Em todos os casos as arestas são bem definidas (Figura 40a-d).

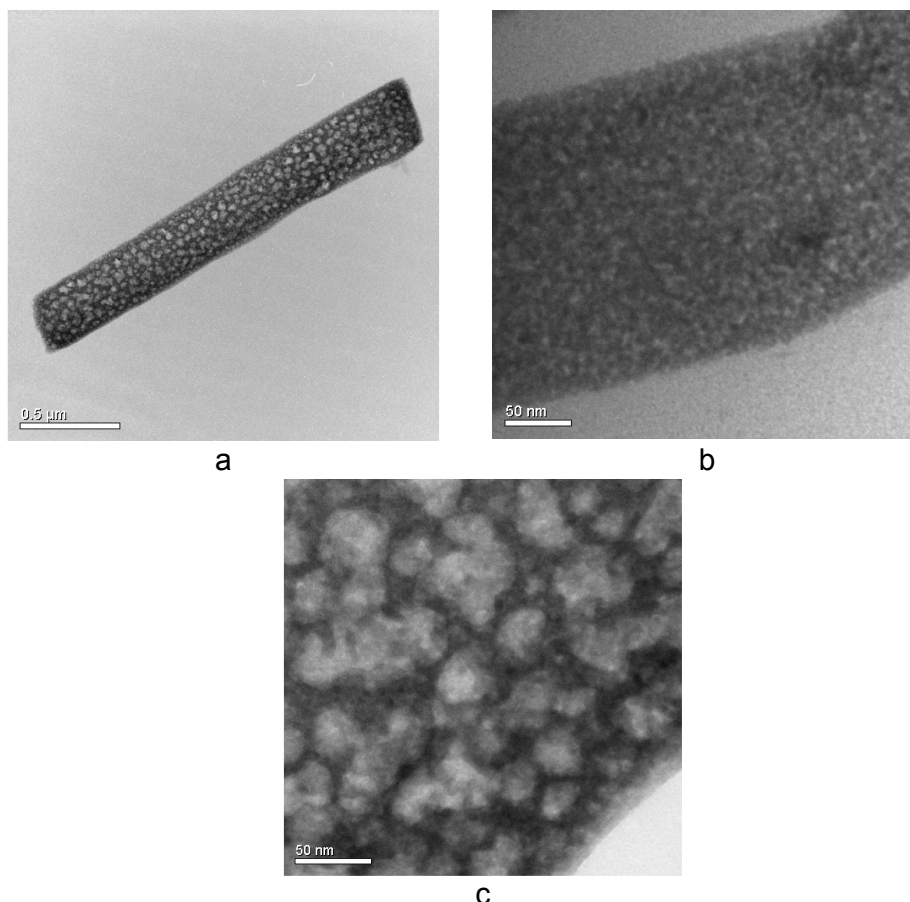


FIGURA 41 – (a-c) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DOS PRODUTOS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO APÓS REAÇÃO COM OS ÍONS ADIPATO.

Após tratar o HNZ02 com a solução de íons adipato, os cristais aparecem na forma de fitas de 1 a 2 μm de comprimento e 0,2 μm de largura (Figura 41a). As manchas brancas são visíveis desde o começo da focalização da imagem, porém elas não incrementam sua área durante a análise, parecendo mais estáveis do que os derivados do HDL02. Realizando aproximações maiores, as manchas não revelam detalhes estruturais adicionais, porém as regiões mais claras indicam as composições com menor densidade eletrônica, podendo ser poros formados pela degradação da amostra com o feixe de elétrons (Figura 41b,c).

O fato de que a morfologia do composto tratado com íons azelato seja diferente da morfologia da matriz sugere um crescimento diferenciado para o novo composto, com a possibilidade que durante a troca ocorra o fenômeno de dissolução e recristalização dos materiais, que já tem sido proposto para outros compostos lamelares [161].

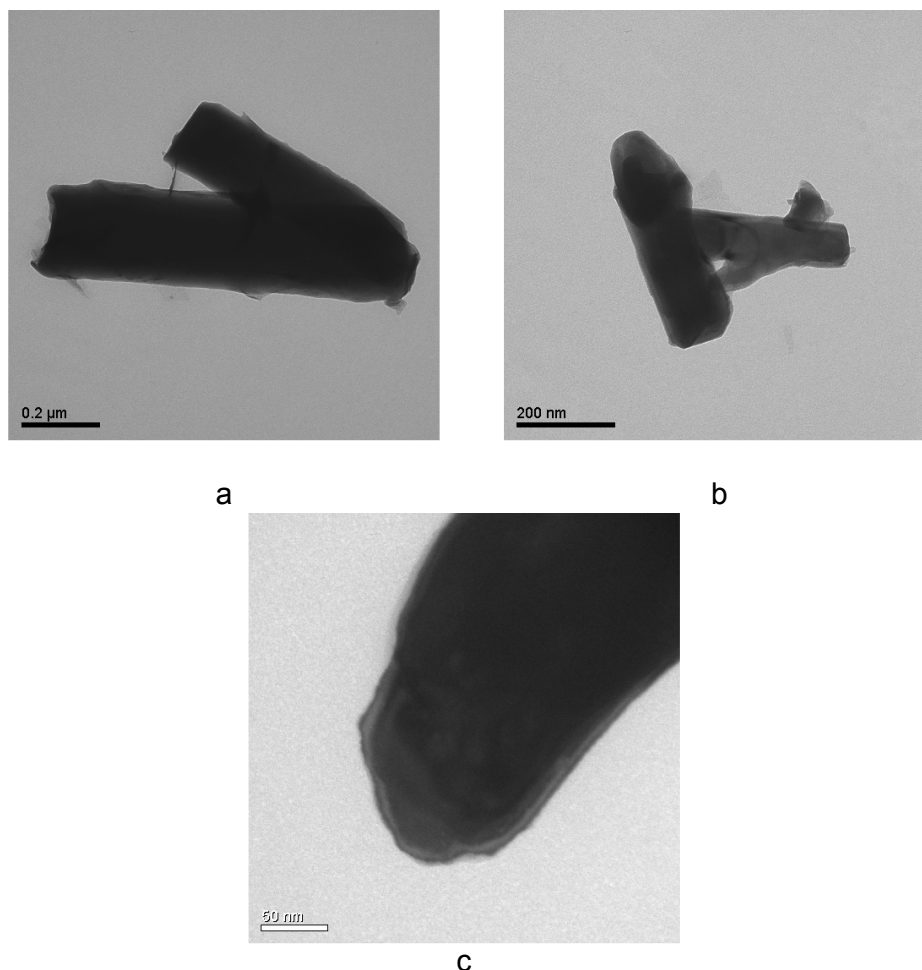


FIGURA 42 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO A 100 kV DOS PRODUTOS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO APÓS REAÇÃO COM OS ÍONS AZELATO.

O tratamento com íons azelato também induz ao crescimento dos cristais de maneira topotática (Figura 42a,b). Formam-se também fitas de aproximadamente 0,2 μm de comprimento, com arestas pouco regulares (Figura 42c). A diferença de comprimentos poderia indicar que o crescimento dos cristais é regulado pelo tipo de íon intercalado, porém esta hipótese precisaria ser confirmada

experimentalmente.

6.3.3. Conclusões parciais

As distâncias dos espaçamentos basais são formadas por uma camada de adipato ou azelato entre as lamelas de HDL02 e HNZ02, neste último a interação dos ânions ocorre preferencialmente com a camada octaédrica. O benzoato intercala formando um arranjo na forma de dupla camada entre as lamelas do HNZ02. A análise térmica (TG/DTA) indica que os ânions, quando intercalados no HDL02, estão mais protegidos da decomposição térmica.

A espectroscopia de NMR de ^{13}C em estado sólido mostrou que os íons adipato e azelato intercalados no HDL02 apresentam um único sinal de carbono carboxílico em 183,8 ppm, indicando que os dois extremos dos dicarboxilatos são equivalentes. Porém, quando intercalados no HNZ02, aparecem dois sinais que diferenciam dois tipos de carboxilatos do adipato e do azelato. O espectro de EPR do cobre alocado em sítios octaédricos do HDL02 revelou uma razão de parâmetros Hamiltonianos $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 170$ cm, que e após a inserção de íons adipato, permaneceu próxima, em $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 174$ cm. Esse fato indica que estes íons não se coordenam ao cobre, uma vez que não modificam seus parâmetros de *spin* e sabendo que NMR mostra um tipo de carbono carboxílico, deduz-se que permanecem livres entre as lamelas. Entretanto, quando modificado com azelato, a razão aumenta a $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 194$ cm, associado à coordenação por carboxilato das lamelas de HDL02. Embora o sinal de NMR deste composto apresente um único pico, este é alargado e abrange a região em que aparece o sinal do ácido azeláico, logo este sinal é uma mistura entre a forma livre à ligada às lamelas. O espectro de EPR do cobre nos sítios octaédricos do HNZ02 apresenta um valor $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 212$ cm, associado ao nitrato ligado às lamelas, que quando modificado com adipato, diminui a $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 199$ cm e com azelato forma dois espectros com $g_{\parallel}/A_{\parallel} = 183$ e 190 cm, associados à coordenação do cobre pelos grupamentos carboxilato. Tanto o adipato quanto o azelato, não modificam o espectro de cobre nos sítios tetraédricos do HNZ02, porém, o teste

adicional com benzoato comprovou que estes sítios são reativos perante os carboxilatos e que o impedimento que o azelato e o adipato teriam para não reagir, está associado a uma restrição estérica. É importante saber que tipo de interações ocorre na intercalação de espécies orgânicas em matrizes de HDL02 e HNZ02. Nos HDL predomina a intercalação e no hidroxinitrato de zinco, a funcionalização. Isto deve ser levado em conta em futuros estudos de caracterização, aplicação de HDL e HNZ modificados com ácidos carboxílicos.

6.4 INTERCALAÇÃO DE DIAQUODIOXALATOONIOBATO (V) DE AMÔNIO EM UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E UM HIDROXISSAL LAMELAR

6.4.1. Experimentos

6.4.1.1 Matrizes

Dos compostos lamelares sintetizados para os estudos da seção 6.1, foram utilizados o HDL02 e o HNZ02 (dopados com 0,2 mol% de cobre) como matrizes para os estudos de intercalação do complexo diaquodioxalatoxonioobato (V) (DDON). Para um posterior teste foi sintetizado um hidroxinitrato de zinco nas mesmas condições, porém sem dopagem com cobre. Também utilizou-se o HNZ-Azel sintetizado na seção 6.3.

6.4.1.2. Intercalações

Para intercalar o diaquodioxalatoxonioobato (V) (DDON) no HDL, pesou-se 0,3371 g do reagente $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, num balão de vidro de 50 mL. Acrescentaram-se 25 mL de água e se ajustou o pH da solução em 8 com NH_4OH à 30%, para finalmente adicionar 0,3212 g do HDL e agitar por 24h.

Para intercalar o DDON no hidroxinitrato de zinco, colocou-se 0,2503 g de DDON ($9,95 \times 10^{-4}$ mol) em 25 mL de água. Já que esta solução possui pH ácido, ajustou-se o pH a 8 com solução de NH_4OH à 30%, para evitar a decomposição do hidroxinitrato de zinco. Posteriormente acrescentou-se 0,2297 g de HNZ e a suspensão resultante foi mantida sob agitação durante 24 horas, à temperatura ambiente.

Também foi testado o derivado híbrido HNZ-Azel sintetizado na seção 6.3. Nesta reação, pesou-se 0,25 g DDON ($7,38 \times 10^{-4}$ mol), o qual foi dissolvido em 25 mL de água, ajustando o pH em 8. Acrescentou-se 0,210 g de HNZ-Azel, sendo uma amostra dopada com cobre e outra sem dopagem. Os compostos foram mantidos sob agitação a temperatura ambiente durante 24 h, recuperados por centrifugação a 4000 rpm, lavados com água destilada três vezes e secados a 60 °C em estufa a vácuo. Os derivados do HDL, HNZ e HNZ-Azel foram identificados como HDL-

DDON, HNZ-DDON e HNZ-Azel-DDON respectivamente.

6.4.2. Discussão

6.4.2.1 Difração de raios-X

Primeiramente, os materiais foram caracterizados por difração de raios-X para verificar a retenção da estrutura lamelar da matriz e avaliar a possível intercalação do íon DDON, mediante a determinação do espaçamento interplanar basal.

O padrão de difração de raios-X do HDL revelou um espaçamento basal de 8,9 Å (Figura 43a), o qual após o tratamento na solução do DDON aumentou a 9,8 Å (Figura 43b). Este valor é próximo aos valores dos espaçamentos formados por intercalação de complexos de oxalatos de Al, Fe, Cr e Ga que expandem o espaçamento basal de HDLs até aproximadamente 9,9 Å [135,162,163]. Comparando-se este novo composto intercalado com o perfil do complexo inicial (Figura 43c), pôde-se afirmar que a fase cristalina do complexo não está presente no produto da reação com o HDL.

Por outro lado, na tentativa de intercalação do DDON no HNZ, a reação realizada diretamente com o HNZ e a solução do DDON formou um composto cujo padrão de difração é parecido com o do hidróxido de magnésio (não mostrado). Suspeitou-se por isso que composto formado fosse $\text{Zn}(\text{OH})_2$, porém, o espaçamento basal de 4,66 Å é levemente maior que os dos hidróxidos de zinco registrados nas fichas 100360 e 890138 do JCPDS [142], mas também não é suficientemente grande para confirmar que o DDON estivesse intercalado. Entende-se que a formação da fase pura de hidróxido de zinco não ocorra, porque no meio de reação também intervém o reagente DDON. Este material foi descartado por não representar um produto de intercalação de DDON.

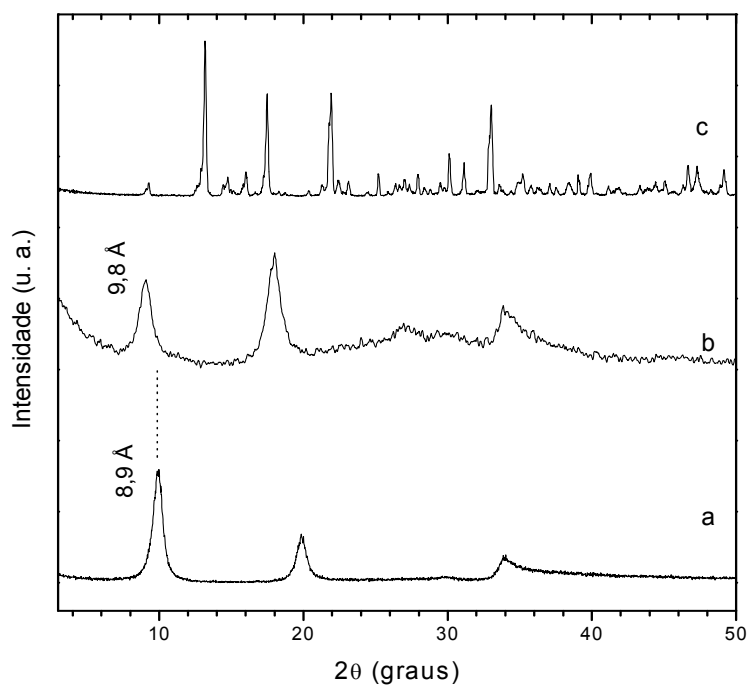


FIGURA 43 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (a) DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL), (b) DO PRODUTO DA INTERCALAÇÃO (HDL-DDON) E (c) DO DIAQUODIOXALATO OXONIÓBATO(V) DE AMÔNIO (DDON).

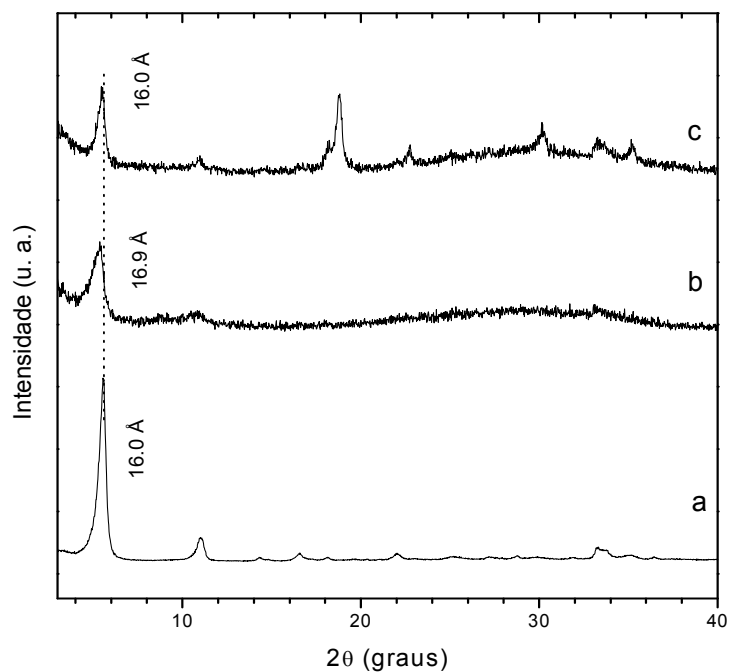


FIGURA 44 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE, PRÉ-INTERCALADO COM ÍONS AZELATO E (b) DO PRODUTO DEPOIS DO TRATAMENTO COM A SOLUÇÃO DO DDON DA MATRIZ DOPADA E (c) SEM DOPAGEM DE COBRE.

O teste alternativo com a matriz pré-expandida HNZ-Azel com espaçamento basal de 16 Å (Figura 44a) mostra um leve deslocamento até 16,9 Å que pode ter um grau de erro alto, uma vez que a qualidade dos cristais é baixa e aparece unicamente uma reflexão basal para realizar o cálculo (Figura 44b). Do experimento realizado sem dopagem de cobre, o difratograma mostra que o composto não sofre alterações do espaçamento basal (Figura 44c).

Embora não haja mudanças significativas, os espaços interlamelares nestes compostos são suficientemente grandes para alocar o complexo, isto é, estes dados não podem descartar a intercalação do complexo e as caracterizações posteriores serão realizadas nos derivados do HDL e do HNZ-Azel.

6.4.2.2 Espectroscopia FTIR

O espectro FTIR do HDL (Figura 45a) apresenta uma banda acentuada em 1384 cm^{-1} , indicando que o íon nitrato tem simetria D_{3h} , que é confirmada pelas bandas agudas de menor intensidade em 1764 e 826 cm^{-1} [164]. As hidroxilas da matriz vibram na região de 3500 cm^{-1} , onde a banda é larga devido às ligações de hidrogênio com as moléculas de água de hidratação. As flexões das moléculas de água aparecem em 1628 cm^{-1} e as vibrações do retículo cristalino do HDL são observadas em 410 cm^{-1} .

O espectro do reagente $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta um conjunto de bandas largas de 3600 a 3000 cm^{-1} devidas a estiramentos de OH e NH (Figura 45c). A banda mais intensa devida a estiramentos do íon amônio é reportada na literatura em 1424 cm^{-1} [165-167], e este estiramento pode também estar acompanhado por uma banda larga entre 1400 e 1436 cm^{-1} . Sobreposta a esta banda aparece o estiramento simétrico do COO^- em 1402 cm^{-1} e o estiramento assimétrico em 1676 cm^{-1} , que se sobrepõe com a banda intensa da água em 1630 cm^{-1} [135,168-170]. Para mostrar que a banda do estiramento assimétrico de COO^- do íon oxalato aparece nesta região, foi coletado o espectro do oxalato de sódio (Figura 45d), após secagem à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, o qual apresentou uma banda

intensa do estiramento antissimétrico em 1624 cm^{-1} . A banda em 1715 cm^{-1} , de acordo com a estrutura [171], seria em princípio associada a um estiramento assimétrico do íon carboxilato, porém, este valor é mais próximo dos estiramentos de C=O das formas protonadas. A água de hidratação contida no complexo poderia participar da protonação de uma parte dos carboxilatos. As hidroxilas que se formariam com a protonação, poderiam estar coordenadas e ser a causa de algumas das bandas definidas na região das hidroxilas entre 3271 e 3586 cm^{-1} . A protonação do oxalato não gera problema porque na síntese dos materiais o pH foi ajustado em 8 e deste modo, esta banda não é observada nos demais materiais.

No composto intercalado HDL-DDON, os sinais do nitrato no espectro (Figura 45b) são muito fracos e a banda do estiramento assimétrico de COO^- se desloca a 1624 cm^{-1} , como ocorre com os complexos de cátions trivalentes em HDL [135,163]. Com estes dados, é possível dizer que pelo menos os íons oxalato do complexo DDON estão presentes no material.

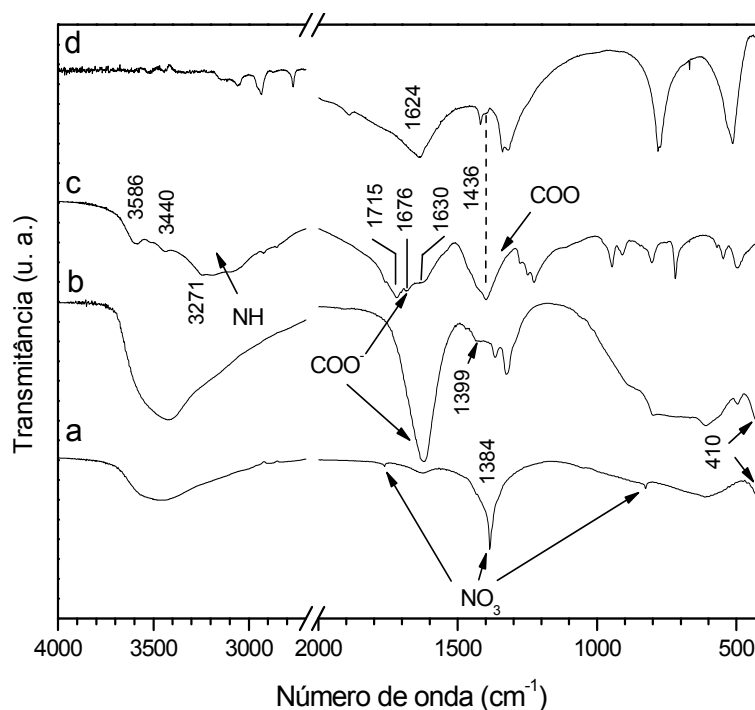


FIGURA 45 - ESPECTROS FTIR DO (a) HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E (b) O PRODUTO DA TROCA COM O DDON, ASSIM COMO (c) DO REAGENTE DDON.

Por outro lado, o espectro FTIR da matriz HNZ-Azel sem dopagem de cobre (Figura 46a) mostra as vibrações dos grupamentos hidroxila em $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, de estiramentos $\text{-CH}_2\text{-}$ cerca de 2920 cm^{-1} e dos estiramentos antissimétrico e simétrico de COO^- em 1557 e 1401 cm^{-1} . Quando esta matriz foi tratada com o complexo (HNZ-Azel-DDON), as bandas próximas a 2900 cm^{-1} , referentes a $\text{-CH}_2\text{-}$, diminuem de intensidade, o que poderia se explicar com a saída de íons azelato, que é a única espécie química que contribui com estas bandas, sendo possivelmente substituídos pelo complexo ionizado. As bandas dos estiramentos do carboxilato se mantêm intensas em 1550 e 1395 cm^{-1} para a matriz dopada com cobre (Figura 46b) e em $1553\text{--}1543$ e 1397 cm^{-1} , para a matriz não dopada (Figura 46c).

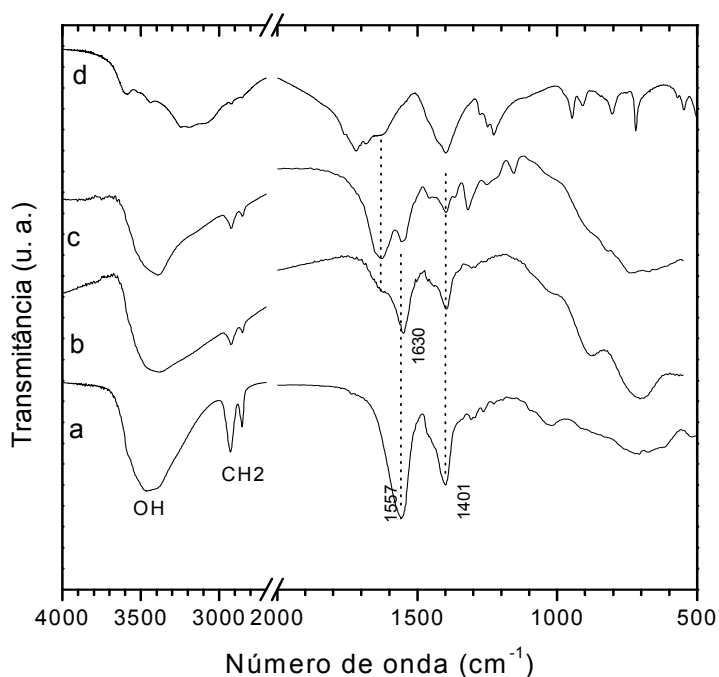


FIGURA 46 - ESPECTROS FTIR (a) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO DOPADO COM COBRE, PRÉ-INTERCALADO COM ÍONS AZELATO E (b) DO PRODUTO DEPOIS DO TRATAMENTO COM A SOLUÇÃO DO DDON DA MATRIZ DOPADA E (c) SEM DOPAGEM DE COBRE E (d) DO REAGENTE DDON.

Outro fato que pode suportar que parte destes estiramentos de COO^- sejam dos íons oxalato, é o surgimento da banda em 1630 cm^{-1} , também presente

no espectro do reagente DDON (Figura 46d), que no composto intercalado sem dopagem de cobre (Figura 46c) é mais intensa que a banda de azelato e no composto dopado tem intensidade média (Figura 46b). Este dado ainda é confirmado com os resultados da literatura, onde se reporta que nesta mesma região aparece o estiramento assimétrico do oxalato em complexo de metais trivalentes [135], tal e como foi discutido no espectro do HDL-DDON.

Como descrito na revisão bibliográfica, a partir das posições das bandas dos estiramentos do grupamento COO^- , pode-se avaliar a forma de coordenação destes íons em compostos lamelares [134,140] e para isto, prepararam-se como referência o oxalato de sódio e o azelato de sódio por neutralização com hidróxido de sódio dos respectivos ácidos. Os números de onda dos estiramentos assimétrico e simétrico para estes dois sais estão na tabela 12. O valor de interesse é a diferença de números de onda entre os dois estiramentos, $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$.

TABELA 12 - POSIÇÕES DAS BANDAS DE ESTIRAMENTOS DO ÍON CARBOXILATO DETECTADAS NOS DERIVADOS DE INTERCALAÇÃO.

Composto	ν_{as} (cm^{-1})	ν_{s} (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Oxalato de sódio	1638	1418	220
Azelato de sódio	1579*	1418	161
DDON	1715-1676	1402	313, 274*
HDL-DDON	1624	1400	224*
HNZ-Azel	1557*	1401	156*
HNZ-Azel-DDON	1630, 1550*	1395	235, 155
HNZ-Azel-DDON não dopado	1630, 1553*	1397	233, 156*

*Valores associados ao COO^- do íon azelato.

O $\Delta\nu$ no oxalato de sódio é de 220 cm^{-1} e observe-se na tabela 12 que os valores encontrados nos compostos tratados com a solução do DDON, assim como o próprio DDON, apresentam valores maiores, o que sugere que o grupo carboxilato mantém a forma monodentada do reagente de partida nos produtos da intercalação (Figura 11a na revisão bibliográfica) [88].

Para o HNZ-Azel, aparece o $\Delta\nu$ adicional referente ao carboxilato do íon azelato com valor de 161 cm^{-1} . Os valores de $\Delta\nu$ do íon azelato encontrado na matriz

híbrida são menores que no azelato de sódio, logo, o carboxilato forma preferencialmente uma ponte entre dois centros metálicos de zinco (Figura 11c na revisão bibliográfica) [88].

6.4.2.3 Espectroscopia Raman

Durante a coleta dos espectros Raman, percebeu-se que as amostras intercaladas apresentavam um sinal intenso de fluorescência, principalmente de 4000 a 3000 cm^{-1} . Nesta região poderiam estar ocultas bandas de vibrações de hidroxilas da matriz em algumas amostras. Contudo, as evidências para provar a presença de nióbio aparecem em números de onda menores e por causa disso, os espectros não foram registrados além de 3000 cm^{-1} .

O espectro Raman do reagente DDON (Figura 47a) apresenta os estiramentos de amônia em 1658 e 1472 cm^{-1} [172]. As bandas do grupamento COO^- do oxalato aparecem em 1720 e 1400 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos anti-simétrico e simétrico [172-174]. As vibrações em que o centro de nióbio está envolvido formam as bandas agudas e intensas em 943 e 873 cm^{-1} do estiramento Nb-O, em 570 cm^{-1} , do modo “breathing” do $\text{Nb-O}_2\text{C}_4$ e em 290 da ligação Nb-OH₂ [175]. A respeito do estiramento Nb-O, de acordo com a estrutura do complexo [171], o nióbio está ligado a um oxigênio, Nb=O, e aos oxigênios do oxalato. A banda de 943 cm^{-1} pode ser associada à dupla ligação que ocorre com o oxigênio, sendo que uma ordem de valência maior, 2 no caso, corresponde a uma menor distância entre o nióbio e o oxigênio, que aparece a frequências maiores quando comparado com ordem de ligação 1, que é observada em frequências na ordem de 800 cm^{-1} , como é no caso da banda em 873 cm^{-1} , que portanto corresponderia ao estiramento Nb-O do oxalato [176].

O composto intercalado HDL-DDON foi um dos materiais com muita fluorescência onde era inviável detectar os estiramentos das hidroxilas ou da amônia, contudo, embora com baixa intensidade (Figura 47b), percebe-se a banda

de COO^- do oxalato em 1477 cm^{-1} e a banda atribuída ao estiramento Nb-O que aparece alargada e centrada em 895 cm^{-1} . Com a finalidade de eliminar a fluorescência e evidenciar melhor a presença do nióbio, coletou-se o espectro Raman do resíduo da análise térmica a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ desta amostra e nele a banda do estiramento Nb-O torna-se aguda e intensa em 873 cm^{-1} (Figura 47c). Este resíduo está formado por uma mistura de óxidos de zinco, alumínio, nióbio e em menor quantidade, óxido de cobre. Porém, as vibrações de nenhum destes óxidos interferiria com o sinal do nióbio nesta região, já que a frequência das vibrações Z-O ou Al-O são observadas em números de onda menores de 500 cm^{-1} [177-179].

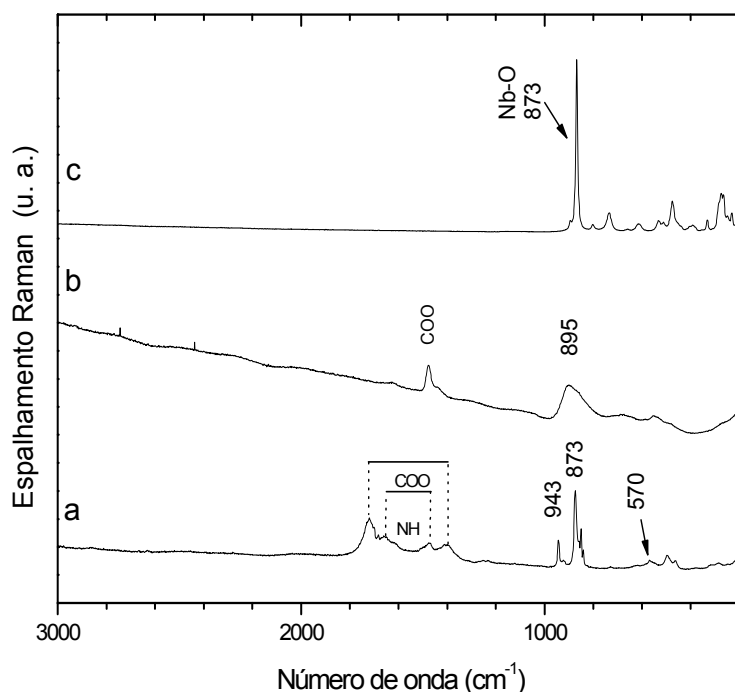


FIGURA 47 - ESPECTROS RAMAN DO (a) COMPLEXO DDON (b) INTERCALADO NO HDL (HDL-DDON) (c) E O PRODUTO DA CALCINAÇÃO A $1000\text{ }^\circ\text{C}$ DO HDL-DDON.

O espectro do resíduo da calcinação do HNZ-Azel coletado como referência para avaliar o material intercalado (Figura 48a), à diferença do HDL, apresenta um conjunto de bandas fracas e alargadas em 993, 698, 528, 480, 404, 302 e 282 cm^{-1} . As únicas vibrações que podem estar envolvidas são Zn-O e Cu-O,

porém as intensidades são baixas e não interferem na avaliação das bandas do nióbio no material intercalado.

HNZ-Azel-DDON também prova a presença do DDON no material (Figura 48b). Ele apresenta uma banda intensa em 869 cm^{-1} , próxima da encontrada no HDL-DDON calcinado. As magnitudes da frequência das vibrações destes dois óxidos se encaixam nos valores para a ordem de ligação 1 do Nb com os oxigênios do óxido formado [176]. No resíduo do HNZ-Azel-DDON, encontra-se ainda uma vibração de número de onda maior, em 888 cm^{-1} , que sugere a formação de outro tipo de óxido neste composto. Com isto, deduz-se que a matriz onde o DDON está intercalado influencia na formação do óxido de nióbio durante a calcinação, formando possivelmente um óxido misto.

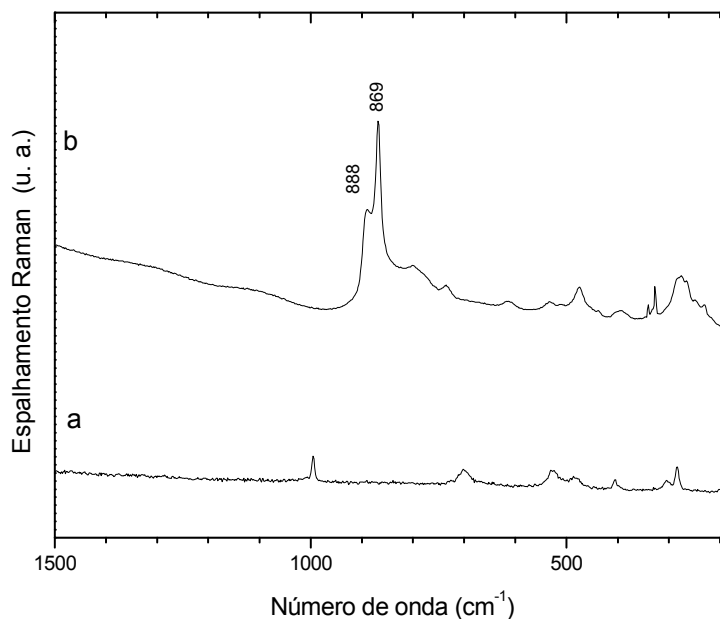


FIGURA 48 - ESPECTRO RAMAN (a) DA MATRIZ HNZ-AZEL E (b) DO HNZ-AZEL-DDON CALCINADO.

6.4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Como mostrado na seção 6.1, a espectroscopia de EPR permitiu avaliar as mudanças químicas nas lamelas de HNZ dopadas com o íon Cu^{2+} e modificadas com íons carboxilato mediante o cálculo da razão dos parâmetros Hamiltonianos

$g_{||}/A_{||}$ (i.e. g_{33} e A_{33}) do cobre nos sítios octaédricos das lamelas. As matrizes utilizadas neste estudo apresentaram valores de $g_{||}/A_{||} = 170$ cm para o HDL e de $g_{||}/A_{||} = 183$ cm para o HNZ-Azel (seção 6.3).

Após ambas as matrizes serem intercaladas com o DDON, os espectros de EPR à temperatura ambiente foram obtidos (Figuras 49a,c) e posteriormente foram simulados para extrair os respectivos parâmetros Hamiltonianos (tabela 13). Na simulação do espectro do HDL-DDON, considerou-se a presença de cobre em sítio octaédrico (Figuras 49b) e para o HNZ-Azel-DDON, que o cobre ocupa tanto sítios octaédricos (Figura 49d) quanto tetraédricos (Figura 49e).

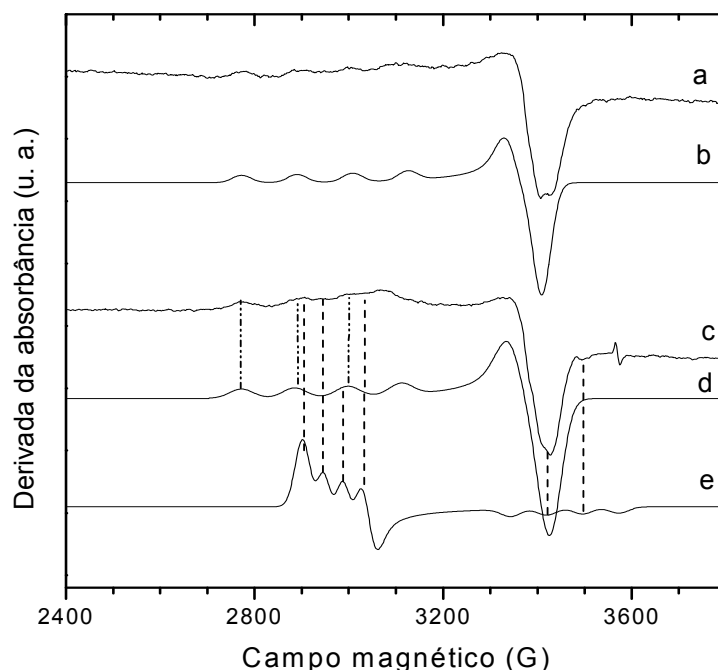


FIGURA 49 - (a) ESPECTRO DE EPR DO HDL-DDON E (b) SEU ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO OCTAÉDRICO; E DO (c) HNZ-AZEL-DDON E O ESPECTRO SIMULADO DO COBRE EM SÍTIO (d) OCTAÉDRICO E (e) TETRAÉDRICO.

No HDL-DDON, a razão $g_{||}/A_{||}$ aumentou consideravelmente a 285 cm comparado com a matriz HDL (170 cm). Este aumento pode ocorrer pelo aumento do valor de g ou pela diminuição do valor de A . Neste caso específico, o parâmetro $g_{||}$ teve um aumento significativo até 2,37; e quando $g > 2,3$, o caráter iônico entre o cobre e as espécies coordenantes é maior [153], logo, pode-se supor que o DDON

intercalado entre as lamelas do HDL exerce um caráter iônico maior que as hidroxilas.

Para o HNZ-Azel, havia sido determinado que o valor $g_{II}/A_{II} = 183$ cm indicava a coordenação do íon azelato ao cobre (seção 6.3) e a intercalação no HNZ-Azel-DDON aumentou até $g_{II}/A_{II} = 190$ cm. Este valor ainda é próximo dos valores associados à carboxilatos que se coordenam ao cobre, ou seja, a estrutura lamelar inorgânica ainda continua pilarizada pelos íons azelato e o centro de nióbio não ofereceu mudança drástica, como ocorreu com o HDL.

TABELA 13 - PARÂMETROS HAMILTONIANOS DOS ESPECTROS DE COBRE NO HNZ-AZEL-DDON

	HDL	HDL-DDON	HNZ-Azel		HNZ-Azel-DDON	
^a Sítio	O	O	O	T	O	T
g_{11}	2,069	2,073	2,070	2,274	2,063	2,350
g_{22}	2,069	2,073	2,070	-	2,063	-
g_{33}	2,362	2,370	2,375	2,020	2,375	2,020
^b A_{11}	13	15	9	41	18	45
A_{22}	13	15	9	-	18	-
A_{33}	139	130	130	72	125	72
^c g_{II}/A_{II}	170	285	183		190	

^aO = octaédrico, T = tetraédrico. ^b $\times 10^{-4}$ cm⁻¹. ^c $g_{33} = g_{II}$ e $A_{33} = A_{II}$; unidades em cm.

6.4.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de XPS mostrou a composição aproximada dos derivados da intercalação. A presença de alumínio é detectada na amostra HDL-DDON com intensidade baixa em 75,2 eV (Figura 50a). A análise quantitativa a partir das áreas dos picos espectrais de cada elemento em amostras lamelares é influenciada pela anisotropia e não deve ser considerada como uma composição de uma amostra homogênea convencional.

Na presente amostra, o teor de Zn é de 11,98 at% e de Al 8,8 at% indicaria um alto conteúdo de alumínio, que nestas proporções apareceria uma fase de hidróxido de alumínio no difratograma de raios-X. Os espectros das amostras derivadas do HNZ mostram um intenso sinal para zinco, oxigênio, carbono e nióbio

próximos a 1022, 530, 285 e 206 eV (Figuras 50b,c) similares ao espectro do HDL-DDON.

Entre os sinais do espectro de XPS do HDL-DDON (Figura 50a), o sinal em 292 eV que corresponde a C_{1s} (de $C=O$) junto com as vibrações de carboxilato detectadas nas espectroscopias Raman e FTIR, confirma a presença do íon oxalato nesse produto de intercalação, além de conter o espectro de carbono característico da espectroscopia de XPS.

Os espectros de Zn_{2p} nas amostras de HDL-DDON e HNZ-Azel com e sem dopagem (Figura 51) aparecem com a mesma energia de ligação, sugerindo que o ambiente químico deste íon é o mesmo nas três amostras. Por outro lado, o espectro de Nb_{3d} , referente ao complexo intercalado, apresenta energias de ligação diferentes.

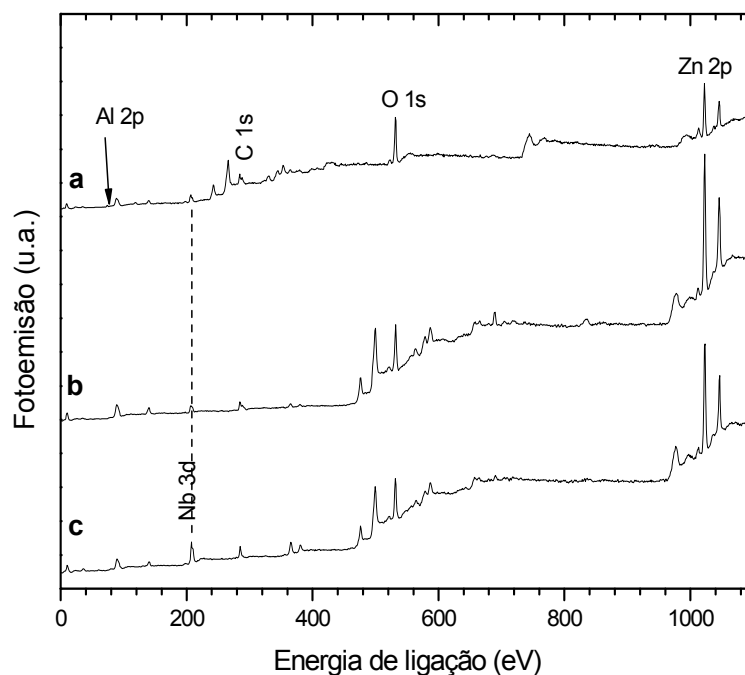


FIGURA 50 - ESPECTRO DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO DO (a) HDL-DDON E (b) DO HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.

Quando intercalado no HDL, o espectro de $Nb_{3d\ 5/2}$ aparece em 207 eV, enquanto para no HNZ-Azel dopado ou sem dopagem, aparece em 206 eV. A base de dados NIST que reúne os espectros de XPS [180], contém uma série de óxidos

de nióbio (Nb_2O_5) com energias de ligação preferencialmente entre 206 e 207 eV. Isto dificulta inferir a respeito das mudanças na composição do complexo DDON por esta técnica, porém é possível indicar que cada tipo de matriz induz a uma sutil mudança no entorno do centro de nióbio, que pode influenciar a formação de diferentes tipos de óxidos de nióbio durante a calcinação, tal e como foi mostrado nos espectros Raman das amostras calcinadas provenientes das duas matrizes.

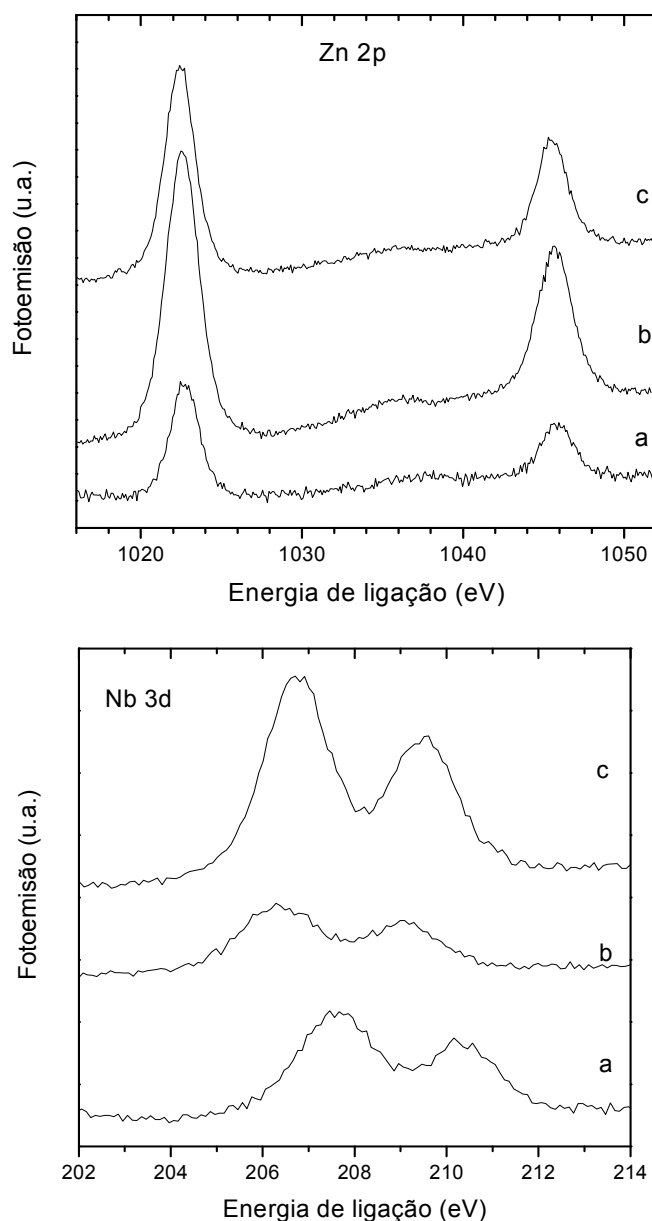


FIGURA 51 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DE Zn 2p E Nb 3d NAS AMOSTRAS (a) HDL-DDON E (b) HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.

Em relação ao conteúdo de nióbio na amostra HDL-DDON existe um teor de 1,82 at% de nióbio e 11,98 at% de zinco, o que representa uma relação molar $Nb/Zn = 0,15$, distante do valor teórico previsto pela proporção de Zn/Al na síntese, de 0,33.

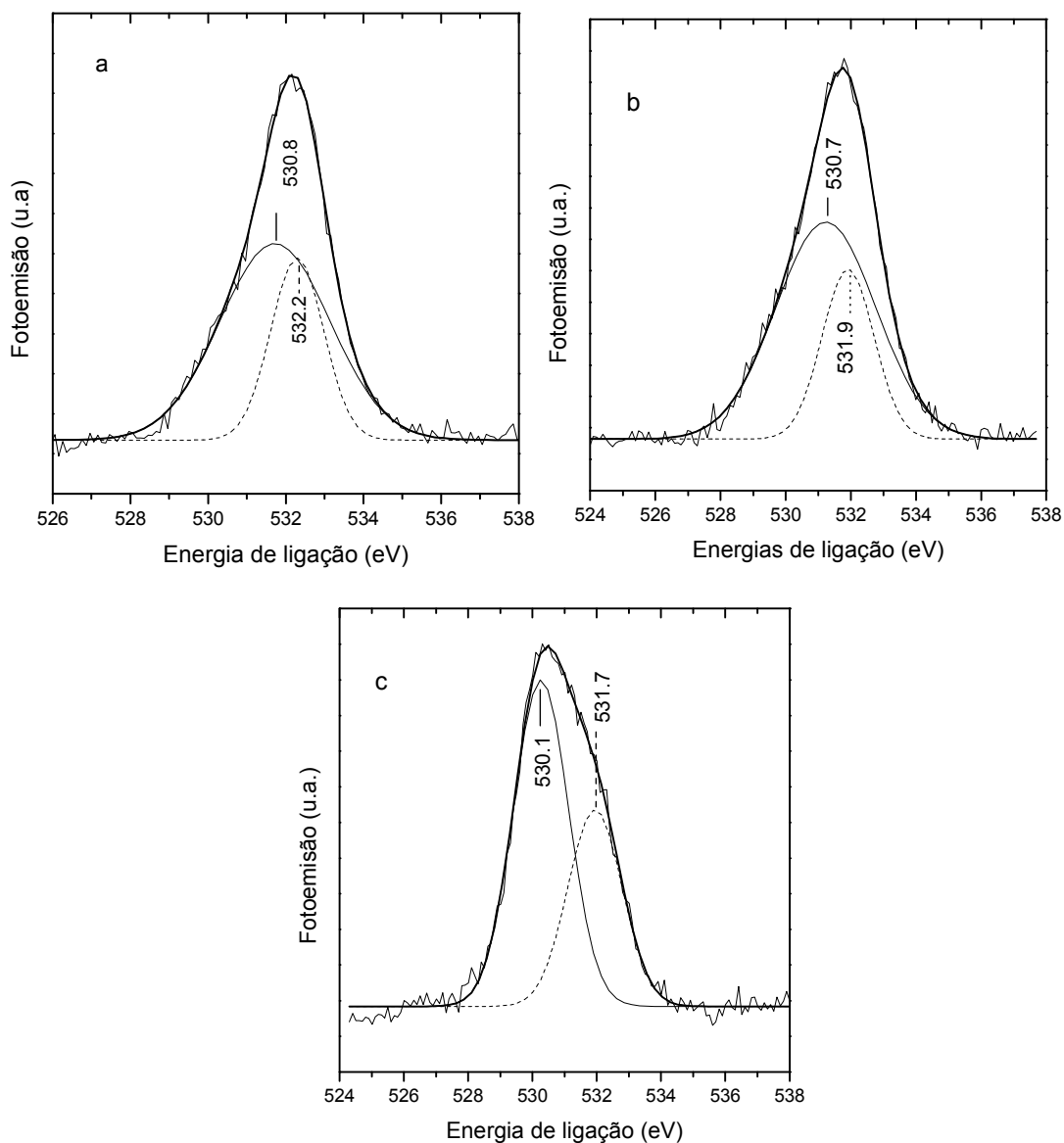


FIGURA 52 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DE O 1s NAS AMOSTRAS (a) HDL-DDON E (b) HNZ-AZEL-DDON SEM DOPAGEM E (c) COM DOPAGEM DE COBRE.

O teor de nióbio no HNZ-Azel-DDON sem dopagem, possui uma baixa razão $Nb/Zn = 0,09$. No entanto, no composto com dopagem o sinal do espectro de

nióbio se intensificou revelando uma relação molar Nb/Zn = 0,4, idêntico ao valor previsto na estequiometria. O alto teor de nióbio no HNZ-DDON leva a suspeitar que o composto resultante seja um composto de intercalação, já que esta quantidade seria improvável de ser adsorvida na superfície do HNZ-Azel e na forma cristalina, o complexo DDON seria detectado através de difração de raios-X.

Nas análises dos espectros de O_{1s} , o espectro de cada uma das amostras aparenta estar formado por dois componentes principais de acordo com a deconvolução dos espectros mostrados na Figura 52.

A componente do espectro do HDL-DDON que aparecem em 532,2 eV pode ser associada aos oxigênios ligados ao alumínio [127] (Figura 52a). Já os oxigênios ligados ao zinco possuem uma energia de ligação menor de 530,8 eV, que é a mesma que aparece no HNZ-Azel-DON sem e com dopagem em 350,7 e 530,1 eV (Figura 52b,c). Nestes dois últimos compostos, a componente em 531,9 e 531,7 eV corresponderia aos oxigênio dos grupos carboxilato dos íons azelato e oxalato.

6.4.2.6 Análise térmica

Os derivados de HNZ com íons orgânicos têm um perfil de decomposição térmica formado por duas etapas, a primeira corresponde à perda de água, seguido pela queima da matéria orgânica junto com a perda de hidroxilas, para formar finalmente os óxidos dos metais envolvidos nas lamelas (seção 6.3) (Figura 53).

A curva de decomposição térmica do HDL-DDON é semelhante (Figura 53a), sendo que ocorre primeiramente a perda de água até 254 °C, formando um leve patamar (patamar I) que é seguido por uma segunda perda de massa onde é registrado um evento exotérmico no gráfico da análise térmica diferencial (DTA) com pico em 417 °C, que pode ser atribuído unicamente à queima do oxalato.

Depois desta queima de matéria orgânica, ocorre a desidroxilação da matriz lamelar que se estabiliza em aproximadamente 650 °C (patamar II). Usando como referência a quantidade de oxalato queimado no evento entre 256 e 995 °C, pode-se estimar o conteúdo de Nb_2O_5 na mistura de óxido final, e aqui, sabendo que

a relação molar Zn/Al usada na síntese é 3, obtém-se uma aproximação da composição do produto intercalado, sendo: $\text{Zn}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2[\text{NbO}(\text{Ox})_2]_{0,05} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$.

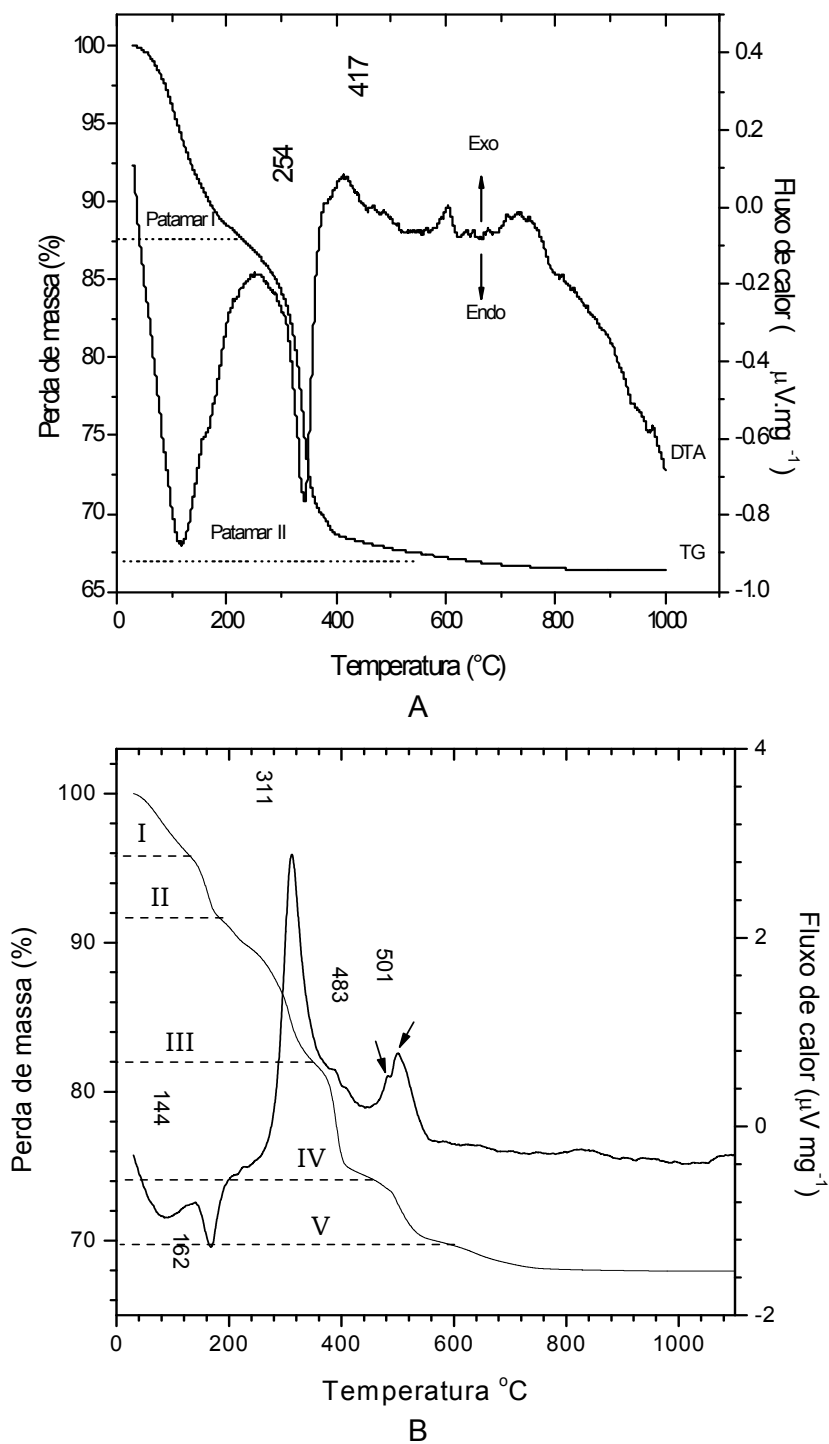


FIGURA 53 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA) DO (a) HDL-DDON E (b) HNZ-AZEL-DDON.

O perfil de análise térmica do HNZ-Azel-DDON (Figura 53b) sofre um par de eventos (evento I e II) até 200 °C, que se associam à perda de água de hidratação de acordo com os picos endotérmicos da curva de DTA. Posteriormente, há uma perda de massa maior simultânea a um pico exotérmico em 311 °C, que é próxima da queima de azelato (305 °C) na matriz (seção 6.3), logo, pode-se associar este evento à queima de íons azelato (evento III e IV).

Por último, um par de picos exotérmicos aparece sobreposto em 483 e 501 °C (evento V), e esta temperatura é semelhante ao evento exotérmico detectado no HDL-DDON, portanto, este evento provavelmente se refere à queima do oxalato.

6.4.2.7 Espectroscopia UV-Vis de refletância difusa (DRUV-vis)

Os espectros de DRUV-vis confirmam também a imobilização do complexo de nióbio em ambas as matrizes lamelares (Fig. 54).

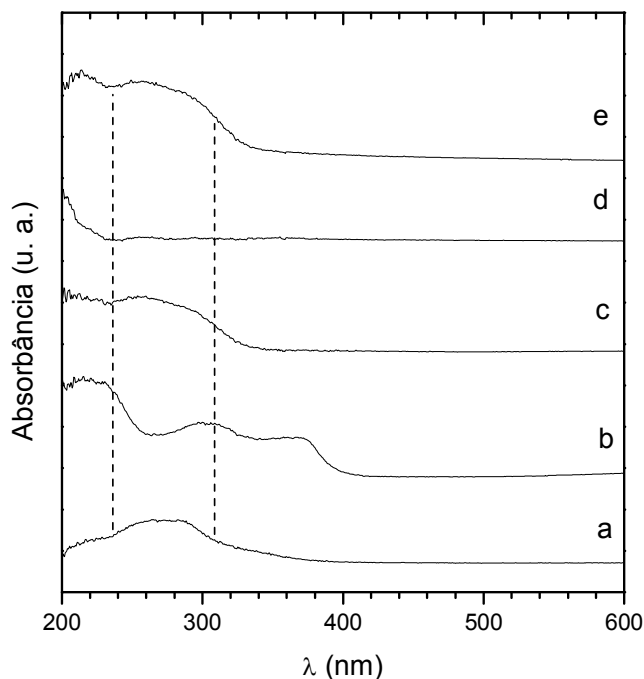


FIGURA 54 - ESPECTROS DE DRUV-VIS (a) DO DDON, (b) HDL, (c) HDL-DDON, (d) HNZ-AZEL E (e) HNZ-AZEL-DDON.

O espectro do reagente DDON apresenta uma banda intensa e alargada entre 240 e 300 nm (Figura 54a) que não coincide com nenhuma transição eletrônica das matrizes HDL nem HNZ-Azel (Figuras 54b,d). As bandas de transferências de $O \rightarrow Nb$ em óxidos ocorrem nesta faixa [181-183].

Nos compostos intercalados, reaparece a banda do complexo no HDL-DDON e HNZ-Azel-DDON (Figuras 54c,e), indicando que a identidade do centro metálico se mantém coordenada pelo oxigênio e os íons oxalato.

O espectro de DRUV-vis dos derivados HDL-DDON e HZN-Azel-DDON confirma que além da presença do nióbio no material, o mesmo permanece coordenado pelos íons oxalato.

6.4.3. Conclusões parciais

A imobilização do DDON no HDL em meio aquoso ocorre espontaneamente, enquanto que no HNZ é necessária uma pré-expansão das lamelas com íons azelato cujas galerias formadas possuem espaço suficiente para alocar o complexo que se mantém coordenado pelos íons oxalato e oxigênio, segundo o espectro eletrônico. O complexo entre as galerias do HNZ-Azel, pode estar posicionado mais próximo das lamelas dos cátions coordenados octaédricamente, uma vez que após a imobilização, altera o espectro de EPR. Conseguiu-se pela primeira vez, a imobilização de um complexo de metal de transição em um hidroxissal lamelar. Infere-se que a imobilização pode ocorrer por adsorção do complexo e/ou por intercalação, já que a relação atômica $Zn:Nb = 2,5$ detectada por XPS é compatível com o esperado. Os óxidos de nióbio formados após a calcinação são diferentes para o derivado do HDL e do HNZ, sofrendo influência dos metais constituintes da matriz lamelar, provavelmente na formação de compostos complexos envolvendo mais de um metal além, do zinco, como no caso do HDL.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da seção 6.1 demonstraram a viabilidade da dopagem das estruturas de hidroxinitrato de zinco e HDL com o íon paramagnético Cu^{2+} , o qual substitui isomorficamente o íon Zn^{+2} em quantidades de 0,2 e 1,0 mol%. Na estrutura do HNZ, o cobre pode ocupar tanto os sítios octaédricos quanto tetraédricos das lamelas. A principal vantagem da dopagem foi a sensibilidade que apresenta o espectro de EPR do cobre perante a mudanças dos íons que o coordenam, permitindo avaliar as reações de funcionalização mediante o monitoramento da razão dos parâmetros Hamiltonianos g_{II}/A_{II} . A sensibilidade da técnica foi confirmada com os resultados da seção 6.2, sendo que os halogênios substituintes no anel benzênico dos íons benzoato intercalados mostram mudanças no espectro em função do aumento da eletronegatividade do substituinte na posição orto. A principal contribuição destes estudos é a difusão de uso da classe de materiais conhecidos como hidroxissais lamelares e a caracterização do entorno químico do cátion alocado no interior das lamelas. A literatura de modo geral apresenta somente descrições sobre as mudanças químicas e propõe arranjos moleculares dos íons ou moléculas orgânicas intercaladas nesses compostos lamelares.

Na seção 6.3, os espectros de EPR e os espectros de RMN em estado sólido de ^{13}C permitiram avaliar em conjunto, as mudanças químicas do cátion intralamelar e do carbono carboxílico, o qual tem capacidade de interagir com as lamelas. Os íons dicarboxilato podem estar ligados às lamelas por um único extremo enquanto o extremo oposto faz parte de uma ligação hidrogênio com a lamela adjacente. Os espectros de EPR indicaram que a funcionalização do HNZ com os íons dicarboxilato ocorre nas folhas octaédricas e os íons benzoato, talvez por terem menor tamanho e menor restrição do volume, funcionalizam as folhas octaédricas e tetraédricas.

O HNZ intercalado com o íon azelato utilizado como matriz na seção 6.4, permitiu a imobilização do complexo $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. A partir da quantificação de nióbio realizado por XPS, a relação atômica $\text{Nb}/\text{Zn} = 0,4$, idêntica a relação teórica, é um indício da intercalação, fato que não pode ser confirmado pela alteração do espaçamento basal, sendo desta forma possível de que o íon complexo esteja somente adsorvido nos cristais do HNZ.

8 ETAPAS FUTURAS

Sintetizar a fase pura, caracterizar e resolver estruturalmente a fase cristalina de hidroxinitrato de zinco formada por precipitação com solução alcalina em $\text{pH} > 8$.

Caracterizar os óxidos nanoestruturados formados pela calcinação dos compostos HDL-DDON e HNZ-Azel-DDON e testar o comportamento catalítico em reações de (trans)esterificação de óleos e gorduras e/ou esterificação de ácidos graxos.

Conduzir o estudo de imobilização enzimática, especialmente da peroxidase cuja atividade catalítica não é afetada pelo HNZ.

REFERÊNCIAS

1. LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 553-563, **2004**.
2. BRUCE, D. W.; O'HARE, D. **Inorganic materials**. England, J. Willey, 1992.
3. KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates- novel class of materials with promising properties. *Synthetic Metals*, v. 109, p. 47-54, **2000**.
4. JULIEN, C. M.; BALKANSKI, M. Lithium reactivity with III–VI layered compounds. *Materials Science and Engineering B*, v. 100, p. 263-270, **2003**.
5. OKADA, T.; MORITA, T. AGAWA, M. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. *Applied Clay Science*, v. 29, p. 45-53, **2005**.
6. LAGALY, G. Pesticide–clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, v. 18, p. 205-209, **2001**.
7. OUVARD, G.; GUYOMARD, D. Intercalation Chemistry. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 1, p. 260-267, **1996**.
8. ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 220, p. 91-104, **2003**.
9. RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of $Mg(OH)_2$. *Materials Research Bulletin*, v. 38, p. 731-740, **2003**.
10. WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2004, pp 553.
11. NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 148, p. 26-40, **1999**.
12. LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. *Acta Crystallographica*, v. B29, p. 1696-1703, **1973**.
13. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. Urea hydrolysis of cobalt (II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, p. 901-906, **2001**.
14. CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, v. 98, p. 73-84, **1997**.
15. CREPALDI, L; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 21, p. 300-311, **1998**.
16. RIVES, V. **Layered double hydroxides: present and future**. New York: Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, 439 pp.
17. DUAN X. AND EVANS D. G. (editors). **Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding)**. Berlin: Springer, 2006, p. 234
18. FEITKNECHT, W. The structure of basic salts of bivalent metals. *Helvetica Chimica Acta*, v. 16, p. 427, **1933**.

19. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica B*, v. 26, p. 860-863, **1970**.
20. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The topotactic reaction of zinc hydroxide nitrate with aqueous metal chloride solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 3, p. 256-264, **1971**.
21. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. Infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. *Journal of Solid State Chemistry*, p. 252-255, **1971**.
22. PETROV, K.; KREZHOV, K.; KONSTANTINOV, P. Neutron diffraction study of the cationic distribution in $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1.0$) spinels prepared by thermal decomposition of layered hydroxide nitrate precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 50, p. 577-581, **1989**.
23. PETROV, K.; LYUBCHOVA, A.; MARKOV, L. Synthesis and thermal decomposition of magnesium hydroxide nitrates. *Polyhedron*, v. 8, p. 1061-1067, **1989**.
24. PETROV, K.; MARKOV, L.; RACHEV, P. Thermal-decomposition of mixed magnesium(II) cobalt(II) hydroxide nitrate crystals to $\text{Mg}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) spinels. *Reactivity of Solids*, v. 3(1-2), p. 67-74, **1987**.
25. PETROV, K.; PETKOV, V.; RACHEV, P. X-ray diffraction and electron microscopy studies on the morphology of $\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{2.04}\text{O}_4$ spinel prepared by thermal decomposition of copper (II)-Cobalt (II) hydroxonitrates. *Materials Chemistry and Physics*, v. 13, p. 577-585, **1985**.
26. PETROV, K.; PETKOV, V.; MIKHOV, M. Cationic distribution of $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$). *Materials Chemistry and Physics*, v. 15, p. 511-519, **1986**.
27. PETROV, K.; ZOTOV, N.; GARCIA-MARTINEZ, O.; MILLAN, P.; ROJAS, R. M. Effect of the composition on the lattice-parameters and thermal-behavior of copper(II)-cobalt(II) hydroxide nitrate solid-solutions. *Reactivity of Solids*, v. 7(4), p. 359-369, **1989**.
28. MARKOV, L.; PETROV, K.; PETROV, V. On the thermal decomposition of some cobalt hydroxide nitrates. *Thermochimica Acta*, v. 106, p. 283-292, **1986**.
29. MARKOV, L.; IONCHEVA, R.; MARINOV, M.; IVANOV, K. Synthesis and thermal decomposition of Cu(II)-Zn(II) hydroxide nitrate mixed crystals. *Materials Chemistry and Physics*, v. 26, p. 493-504, **1990**.
30. MARKOV, L.; PETROV, K.; LYUBCHOVA, A. Topotactic preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of double-layered oxide hydroxide nitrate mixed crystals. *Solid State Ionics*, v. 39, p. 187-193, **1990**.
31. MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange reactions of hydroxy double salts. *Inorganic Chemistry*, v. 32, p. 1209-1215, **1993**.
32. RAMESH, T. N.; RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: observation of turbostratic disorder. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 751-756, **2003**.
33. KLEIN, C. AND HURLUBUT, JR. C. S. **Manual of mineralogy**. USA, John Wiley & Sons. 1993.
34. <http://cod.ibt.it/> CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE. Acessada em janeiro de 2005 até julho 2008.
35. MERCURY 1.4.2 (Build 2). Copyright CCDC 2001-2007. Disponível em <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
36. LOUER, D.; RIUS, J.; BENARD-ROCHERULLE, P.; LOUER, M. Structural study of cadmium hydroxide sulfates. VI. The layer structure of $\text{Cd}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ studied from X-ray powder and single-crystal diffraction data. *Powder Diffraction*, v. 16, p. 86-91, **2001**.

37. XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K.; OOI, K.; KOBAYASHI, S.; OHNISHI, M.; DOI, A. Synthesis of ktenasite, a double hydroxide of zinc and copper, and its intercalation reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 1624-1630, **2004**.
38. NISHIZAWA, H.; YUASA, K. Preparation of anion exchangeable layered mixed basic salt $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_{2x}(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin film under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 141, p. 229-234, **1998**.
39. MARANGONI, R.; BUBNIAK, G. A.; CANTÃO, M. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Modification of the interlayer surface of layered copper (II) hydroxide acetate with benzoate Groups: submicrometer fiber generation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, p. 245-251, **2001**.
40. KASAI, A.; FUJIHARA, S. Layered single-metal hydroxide/ethylene glycol as a new class of hybrid material. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 415-418, **2006**.
41. RAJAMATHI, M.; SUBBANNA, G. N.; KAMATH, P. V. On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β . *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, p. 2293-2296, **1997**.
42. KAMATH, P. V.; THERESE, G. H. A.; GOPALAKRISHNAN, J. On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 128, p. 38-41, **1997**.
43. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. On the relationship between alpha-nickel hydroxide and the basic salts of nickel. *Journal of Power Sources*, v. 70, p. 118-121, **1998**.
44. JOBBAGY, M.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; REGAZZONI, A. E.; BLESIA, M. A. Synthesis of copper(II)-containing nickel(II) hydroxide particles as precursors of copper(II)-substituted nickel(II) oxides. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 1632-1637, **1998**.
45. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R. Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide. *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 271-278, **2000**.
46. RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. Anionic clay-like behaviour of α -nickel hydroxide: chromate sorption studies. *Materials Letters*, v. 57, p. 2390-2394, **2003**.
47. NETHRAVATHI, C.; HARICHANDRAN, G.; SHIVAKUMARA, N.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M. Surfactant intercalated α -hydroxides of cobalt and nickel and their delamination-restacking behavior in organic media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 288, p. 629-633 **2005**.
48. ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites $\text{Cu}_x\text{M}_y\text{Co}_{3-(x+y)}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 3263-3267, **1999**.
49. GUILLOU, N.; LOUËR, M.; LOUËR, D. An X-ray and neutron powder diffraction study of a new polymorphic phase of copper hydroxide nitrate. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 19, p. 307-314, **1994**.
50. ATANASOV, M.; PETROV, K.; MIRTICHEVA, E.; FRIEBEL, C.; REINEN, D. Cation distribution and coordination chemistry of Cu(II) in Zn(II) hydroxide nitrate solid solutions: A structural and spectroscopic study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 118, p. 303-312, **1995**.
51. LAGET, V.; ROUBA, S.; RABU, P.; HORNICK, C.; DRILLON, M. Long range ferromagnetism in tunable cobalt(II) layered compounds up to 25 Å apart. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 154, p. L7-L11, **1996**.
52. PADESTE, C.; SCHMALLE, H. W.; OSWALD, H. R. Crystal-structure of calcium hydroxide nitrate and its superstructure in relation to cadmium hydroxide nitrate. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 200, p. 35-46, **1992**.

53. BÉNARD P.; AUFRÉDIE, J. P.; LOUËR D. A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates. *Thermochimica Acta*, v. 232, p. 65-76, **1994**.
54. BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E. Synthesis, characterisation and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 49-55, **2006**.
55. BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; RAICHEVSKY, G. Galvanic alloys Zn-Mn-composition of the corrosion products and their protective ability in sulfate containing medium. *Surface and Coatings Technology*, v. 194, p. 276-282, **2005**.
56. ROUBA, S.; RABU, P.; DRILLON, M. Synthesis and characterizations of new quase-one-dimensional Mn(II) hydroxynitrates $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.53, 1.00$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 118, p. 28-32, **1995**.
57. TAGAYA, H.; SASAKI, N.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, H. Preparation of new inorganic-organic layered compounds, hydroxy double salts, and preferential intercalation of organic acids into them. *Molecular Crystallography and Liquid Crystallography*, v. 341, p. 413-418, **2000**.
58. KREZHOV, K.; KONSTANTINOV, P. Cationic distributions in the binary oxide spinels $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$). *Physica B*, v. 234, p. 157-158, **1997**.
59. ATANASOV, M.; ZOTOV, N.; FRIEBEL, C.; PETROV, K.; REINEN, D. Jahn-Teller distortions and cation distribution in Cu(II)-Me(II) [$\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}$] hydroxide nitrate solid solutions- A spectroscopic and structural study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 108, p. 37-45, **1994**.
60. OSWALD, R. H. Crystal structure of cadmium copper hydroxide nitrate, $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Helvetica Chimica Acta*, v. 52, p. 2369, **1969**.
61. ZHECHEVA, E.; STOYANOVA, R.; ZARKOVA, L. Lithium doping of cobalt-nickel spinel oxides at low temperatures. *Materials Research Bulletin*, v. 31, p. 593-602, **1996**.
62. HENRIST, C.; TRAINA, K.; HUBERT, C.; TOUSSAINT, G.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolisis. *Journal of Crystal Growth*, v. 254, p. 176-187, **2003**.
63. WYPYCH, F.; ARIZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. *Química Nova*, v. 28, p. 24-29, **2005**.
64. SIGOLI, F. A.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M., JR. Morphological evolution of zinc oxide from zinc hydroxide carbonate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 262-263, p. 292-295, **1997**.
65. SIGOLI, F. A.; PIRES, A. M.; STUCCHI, E. B.; JAFELICCI, M. JR.; DAVOLOS, M. R. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. *Química Nova*, v. 23, p. 627-631, **2000**.
66. KAUPP, G.; NAIMI-JAMAL, M. R.; SCHMEYERS J. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron*, v. 59, p. 3753-3760, **2003**.
67. MASCIOCCHI, N.; CORRADI, E.; SIRONI, A.; MORETTI, G.; MINELLI, G.; PORTA, P. Preparation, characterization, and ab initio X-ray powder diffraction study of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 131, p. 252-262, **1997**.
68. KOZAI, N.; MITAMURA, H.; FUKUYAMA, H.; ESAKA, F.; KOMARNENI, S. Synthesis and characterization of nickel-copper hydroxide acetate, $\text{NiCu}(\text{OH})_{3.1}(\text{OCOCH}_3)_{0.9} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, p. 123-131, **2006**.

69. HENRIST, C.; MATHIEU, J.-P.; VOGELS, C.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, v. 249, p. 321-330, **2003**.
70. TAO, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; YUAN, P.; HE, H. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 708-715, **2006**.
71. MÖHMEL, S.; KURZAWSKI, I.; UECKER, D.; MÜLLER, D.; GESSNER, W. The influence of a hydrothermal treatment using microwave heating on the crystallinity of layered double hydroxides. *Crystal Research and Crystal Technology*, v. 37, p. 359-369, **2002**.
72. DING, Y.; ZHANG, G. T.; ZHANG, S. Y.; HUANG, X. M.; YU, W. C.; QIAN, Y. T. Preparation and characterization of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 2845-2852, **2000**.
73. HUSSEIN, M. Z. B.; ZAINAL, Z.; MING, C. Y. Microwave-assisted synthesis of Zn-Al-layered double hydroxide-sodium dodecyl sulfate nanocomposite. *Journal of Materials and Science Letters*, v. 19, p. 879-883, **2000**.
74. KOMARNENI S.; LI Q. H.; ROY R. Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers. *Journal of Materials Research*, v. 11, p. 1866-1869, **1996**.
75. RIVERA, J. A.; FETTER, G.; BOSCH, P. Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, p. 306-314, **2006**.
76. POUL, L.; JOUINI, N.; FIÉVET, F. Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt and nickel): elaboration via hydrolysis in polyol medium and comparative study. *Chemical Materials*, v. 12, p. 3123-3132, **2000**.
77. LI, Y.; SUI, M.; DING, Y.; ZHANG, G.; ZHUANG, J.; WANG, CH. Preparation of Mg(OH)₂ nanorods. *Advanced Materials*, v. 12, p. 818-821, **2000**.
78. ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, p. 1988-1993, **2003**.
79. SABER, O.; HATANO, B.; TAGAYA, H. Controlling of the morphology of Co-Ti LDH. *Materials Science and Engineering: C*, v. 25, p. 462-471, **2005**.
80. DUTTA, P. K.; ROBINS, D. S. Pyrene sorption in organic-layered double-metal hydroxides. *Langmuir*, v. 10, p. 1851-1856, **1994**.
81. LIANG, CH.; SASAKI, T.; SHIMIZU, Y.; KOSHIZAKI, N. Pulsed-laser ablation of Mg in liquids: surfactant-directing nanoparticle assembly for magnesium hydroxide nanostructures. *Chemical Physics Letters*, v. 389, p. 58-63, **2004**.
82. LV, J.; QIU, L.; QU, B. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method. *Journal of Crystal Growth*, v. 267, p. 676-684, **2004**.
83. LEE, S. H.; HER, Y. S.; MATIJEVIC, E. Preparation of copper compounds of different compositions and particle morphologies. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 186, p. 193-202, **1997**.
84. OGATA, S.; TAGAYA, H.; KARASU, M.; KADOKAWA, J. New preparation method for organic-inorganic layered compounds by organo derivatization reaction of Zn(OH)₂ with carboxylic acids. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 321-327, **2000**.
85. XU, R.; ZENG, H. CH. Mechanistic Investigation on self-redox decompositions of cobalt-hydroxide-nitrate compounds with different nitrate anion configurations in interlayer space. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 2040-2048, **2003**.

86. UNFRIED, P. Isolation and characterization of four intermediate hydrates by isothermal dehydration of $Y(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot yH_2O$ ($x = 1.67$; $Y = 2.5$). *Thermochimica Acta*, v. 303, p. 119-127, **1997**.
87. GENIN, P.; DELAHAYEVIDAL, A.; PORTEMER, F.; TEKAIAELHSISSEN, K.; FIGLARZ, M. Preparation and characterization of alpha-type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation - study of the anionic species. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, v. 28, p. 505-518, **1991**.
88. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: J. Wiley, 1986.
89. ZHANG, J.; ZHANG, F.; REN, L.; EVANS, D. G.; DUAN, W. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, p. 207-214, **2004**.
90. BOTHA, A.; STRYDOM, C. A. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide. *Hydrometallurgy*, v. 62, p. 175-183, **2001**.
91. LI, Z. J.; SHEN, X. Q.; FENG, X.; WANG, P. Y.; WU, Z. S. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate. *Thermochimica Acta*, v. 438, p. 102-106, **2005**.
92. SCHILDERMANS, I.; MULLENS, J.; VAN DER WEKEN, B. J.; YPERMAN, J.; FRANCO, D.; VAN POUCKE, L. C. Preparation and thermal decomposition of $Cu_2(OH)_3NO_3$. *Thermochimica Acta*, v. 224, p. 227-232, **1993**.
93. XU, R.; ZENG, H. C. Dimensional control of cobalt-hydroxide-carbonate nanorods and their thermal conversion to one-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 12643-12649, **2003**.
94. LAGET, V.; RABU, P.; HORNICK, C.; ROMERO, F.; ZIESSEL, R.; TUREK, P.; DRILLON, M. New layered hydroxide-based organic/inorganic ferromagnets with basal spacings up to 40 angstrom. *Molecular Crystals and Liquid Crystals A*, v. 305, p. 291-301, **1997**.
95. DRILLON, M.; HORNICK, C.; LAGET, V.; RABU, P.; ROMERO, F. M.; ROUBA, S.; ULRICH, G.; ZIESSEL, R. Recent experimental and theoretical studies of molecular and layered meta-radical based magnets. *Molecular Crystals and Liquid Crystals A*, v. 273, p. 125-140, **1995**.
96. ANGELOV, S.; DRILLON, M.; ZHECHEVA, E.; STOYANOVA, R.; BELAICHE, M.; DERORY, A.; HERR, A. $Co(OH)(NO_3) \cdot H_2O$: a novel double-chain compound with competing interactions. *Inorganic Chemistry*, v. 31, p. 1514-1517, **1992**.
97. HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. Hybrid organic-inorganic multilayer materials: influence of electrons as magnetic media in a series of bridged-layer compounds $M_2(OH)_{4-x}A_{x/2}$ ($M = Cu(II)$ or $Co(II)$, $A =$ dicarboxylate anion). *Polyhedron*, v. 19, p. 259-266, **2000**.
98. ROUBA, S.; RABU, P.; RESSOUCHE, E.; REGNAULT, L. P.; DRILLON, M. Ferromagnetism in 1 d and 2d triangular nickel(II)-based compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 163, p. 365-372, **1996**.
99. LAGET, V.; HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M.; TUREK, P.; ZIESSEL, R. N. Multilayered ferromagnets based on hybrid organic-inorganic derivatives. *Advanced Materials*, v. 10, p. 1024, **1998**.
100. RABU, P.; ROUBA, S.; LAGET, V.; HORNICK, C.; DRILLON, M. Ferro/antiferromagnetism mediated by interlayer organic spacers in layered copper(II) compounds. *Chemical Communications*, v. 10, p. 1107-1108, **1996**.
101. LAGET, V.; DRILLON, M.; HORNICK, C.; RABU, P.; ROMERO, F.; TUREK, P.; ZIESSEL, R. Copper hydroxide based organic/inorganic ferromagnets. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 262-263, p. 423-427, **1997**.

102. LAGET, V.; HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 169-174, **1999**.
103. LAGET, V.; HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M.; ZIESSEL, R. Molecular magnets hybrid organic-inorganic layered compounds with very long-range ferromagnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 178, p. 1533-1553, **1998**.
104. TAGAYA, H.; SATO, S.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, J.; KARASU, M.; CHIBA, K. Preferential intercalation of isomers of naphthalenecarboxylate ions into the interlayer of layered double hydroxides. *Chemistry of Materials*, v. 5, p. 1431-1433, **1993**.
105. KOZAI, N.; OHNUKI T.; KOMARNENI, S. Selenium oxyanions: Highly selective uptake by a novel anion exchanger. *Journal of Materials Research*, v. 17, p. 2993-2996, **2002**.
106. DA SILVA, J.L.S.; MENEGOTTO, E.; Aspectos geoquímicos de silificações em rochas sedimentárias no Rio Grande do Sul, Brasil. *Pesquisa em Geociências*, v. 32, p. 29-40, **2005**.
107. KOMARNENI, S.; KOZAI, N.; ROY, R. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, p. 1329-1331, **1998**.
108. WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 53, p. 29-37, **2005**.
109. CAMINO, G.; MAFFEZZOLI, A.; BRAGLIA, M.; DE LAZZARO, M.; ZAMMARANO, M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 457-464, **2001**.
110. ZHENZHONG, L.; QU, B. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 401-408, **2003**.
111. SAIN, M.; PARK, S. H.; SUHARA, F.; LAW, S. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 363-367, **2004**.
112. LU, H. D.; HU, Y. A.; YANG, L.; WANG, Z. Z.; CHEN, Z. Y.; FAN, W. C. Study of the fire performance of magnesium hydroxide sulfate hydrate whisker flame retardant polyethylene. *Macromolecular Materials And Engineering*, v. 289, p. 984-989, **2004**.
113. LU, H. D.; HU, Y. A.; YANG, L.; CHEN, Z. Y.; FAN, W. C. Performance of polyethylene/magnesium hydroxide sulfate hydrate-whisker composites. *Materials Research Innovations*, v. 8, p. 163-163, **2004**.
114. KANDARE, E.; CHIGWADA, G.; WANG, D.; WILKIE, C. A.; HOSSENLOPP, J. M. Nanostructured layered copper hydroxy dodecyl sulfate: A potential fire retardant for poly(vinyl ester) (PVE). *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1781-1790, **2006**.
115. KANDARE, E.; CHIGWADA, G.; WANG, D.; WILKIE, C. A.; HOSSENLOPP, J. M. Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1209-1218, **2006**.
116. LI, B.; HU, Y.; ZHANG, R.; CHEN Z.; FAN, W. Preparation of the poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, v. 38, p. 1567-1572, **2003**.

117. QIU, L. Z.; CHEN, W.; QU, B. J. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 433-440, **2005**.
118. RAJAMATHI, J. T.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M. Delamination–restacking behaviour of surfactant intercalated layered hydroxy double salts, $M_3Zn_2(OH)_8(surf)_{22} \cdot H_2O$ [M = Ni, Co and surf = dodecyl sulphate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)]. *Solid State Sciences*, v. 7, p. 195-199, **2005**.
119. ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, B.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, J. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 244, p. 207-215, **2003**.
120. AUDEBRAND, N.; AUFFREDIC, J. P.; LOUER, D. X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. General concepts on precursor-dependent microstructural properties *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 2450-2461, **1998**.
121. COLLINS, C.; ZHOU, W. Z.; KLINOWSKI, J. A unique structure of $Cu_2(OH)_3 \cdot NH_3$ crystals in the 'silica garden' and their degradation under electron beam irradiation. *Chemical Physics Letters*, v. 306, p. 145-148, **1999**.
122. GUO, Y.; ZHANG, H.; WANG, Y.; LIAO, Z. L.; LI, G. D.; CHEN, J. S. Controlled growth and photocatalytic properties of CdS nanocrystals implanted in layered metal hydroxide matrixes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 21602-21607, **2005**.
123. CORDEIRO, C. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 2140-2143, **2008**.
124. CHOUDARY, B. M.; KANTAM, M. L.; REDDY, C. V.; ARANGANATHAN, S.; SANTHI, P. L.; FIGUERAS, F. Mg–Al–O–*t*-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 159, p. 411-416, **2000**.
125. CORMA, A.; ABD HAMID, S. B.; IBORRA, S.; VELTY, A. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*, v. 234, p. 340-347, **2005**.
126. SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li–Al layered double hydroxide catalysts. *Catalysis Letters*, v. 115, p. 56-61, **2007**.
127. CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 183-190, **2005**.
128. LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, p. 138-148, **2007**.
129. SANTINI, O.; MORAES, A. R.; MOSCA, D. H.; SOUZA, P. E. N.; OLIVEIRA, A. J. A.; MARANGONI, R.; WYPYCH, F. Structural and magnetic properties of Fe and Co nanoparticles embedded in powdered Al_2O_3 . *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 289, p. 63-70, **2005**.
130. SANTINI, O.; MOSCA, D. H.; SCHREINER, W.; MARANGONI, R.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Microstructure and magnetism of Fe nanoparticles embedded in Al_2O_3 –ZnO matrix. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. 428-433, **2003**.
131. ISUPOV, V. P.; CHUPAKHINA, L. E.; MITROFANOVA, R. P.; TARASOV, K. A.; ROGACHEV, A. Y.; BOLDYREV, V. V. The use of intercalation compounds of

- aluminium hydroxide for the preparation of nanoscale systems. *Solid State Ionics*, v. 101, p. 265-270, **1997**.
132. TARASOV, K. A.; ISUPOV, V. P.; BOKHONOV, B. B.; GAPONOV, Y. A. TOLOCHKO, B. P. SHARAFUTDINOV, M. R.; SHATSKAYA, S. S. Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 8, p. 21-27, **2000**.
 133. MARANGONI, R. Dissertação de Mestrado. Imobilização de nanopartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores. Universidade Federal do Paraná. Brasil, **2005**.
 134. ARÍZAGA, G. G. C. Dissertação de Mestrado. Modificação química de superfícies da brucita (hidróxido de magnésio) e hidroxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos. Universidade Federal do Paraná. Brasil, **2004**.
 135. PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE J.P. Intercalation of anionic oxalato complexes into layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 153, p. 301-309, **2000**.
 136. FRANK, B.; HABEL, D.; SCHOMÄCKER, R. N-alkylation of aniline with ethanol over an industrial niobic acid catalyst – influence of water formation on kinetics and selectivity. *Catalysis Letters*, v. 100, p. 181-187, **2005**.
 137. PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; SOUZADE, J. R.; TORRES, J. D. Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 237, p. 115-119, **2005**.
 138. AULT, A. **Tecniques and experiments for organic chemistry**. USA, University Science Books. 1998.
 139. WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. London, Chapman & Hall. 1994.
 140. WYPYCH, F.; ARIZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 130-138, **2005**.
 141. GUIMARÃES, J. L.; MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, p. 445-451, **2000**.
 142. Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June **2001**. Copyright.
 143. CHOUILLET, C.; KRAFFT, J. M.; LOUIS, C.; LAURON-PERNOT H. Characterization of zinc hydroxynitrates by diffuse reflectance infrared spectroscopy-structural modifications during thermal treatment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 60, p. 505-511, **2004**.
 144. TAMURA, H.; CHIBA, J.; ITO, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S. Synthesis and characterization of hydrotalcite-ATP intercalates. *Solid State Ionics*, v. 172, p. 607-609, **2004**.
 145. RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; MITCHELL, L. Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1717-1724, **2004**.
 146. SILVA, L. A.; DE ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Electron Paramagnetic Resonance use of Cu²⁺ Ion Probe in a Study of Metal Ion Complexation Sites in Double Sulfite Cu^I₂SO₃.Cd^{II}SO₃.2H₂O. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 607-611, **2007**.

147. SHIYAMALA, C. R.; VENKATESAN, R.; RAO, P. S. Single crystal EPR studies of Cu(II) doped in cadmium sodium sulphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant. *Solid State Communications*, v. 128, p. 137-142, **2003**.
148. ATHAPPAN, P. R.; RAJAGOPAL, G. Synthesis, spectroscopic and redox behaviour of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of some macrocyclic multidentates. *Polyhedron*, v. 15, p. 527-534, **1996**.
149. WEIL, J. A.; BOLTON, J. R.; WERTZ, J. E. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. New York, Wiley, 1994, p. 568.
150. REDDY, B. B. J.; NIETO, F.; NAVAS, A. S. Spectroscopic characterisation of rosasite and aurichalcite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, v. 7, p. 302-316, **2004**.
151. MIAO, J. Y.; XUE, M.; ITOH, H.; FENG, Q. Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 474-480, **2006**.
152. LEI, L. X.; KHAN, A.; O'HARE, D. Selective anion-exchange intercalation of isomeric benzoate anions into the layered double hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 3648-3654, **2005**.
153. DJEBBAR-SID, S.; BENALI-BAITICH, O.; DELOUME, J. P. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some copper(II) complexes with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. *Polyhedron*, v. 16, 2175-2182, **1997**.
154. HyperChemTM, Release 7.5 for Windows, Molecular Modeling System. **2002**, Hypercube, Inc.
155. HOUSTY, J.; HOSPITAL, M. Structure des deux forms cristallines de l'acide azélaïque, $\text{COOH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 288-295, **1967**.
156. SZARAZ, I.; FORSLING, W. Spectroscopic study of the simultaneous adsorption of PVP and azelaic acid on gamma-alumina. *Langmuir*, v. 17, p. 3987-3996, **2001**.
157. HOFFMANN, S. K.; GOSLAR, J.; HILCZER, W.; GOHER, M. A. S.; LUO, B. S.; MAK, T. C. W. Crystal structure, dynamic and dipolar effects in EPR spectra of $\text{Cu}(\text{2-benzoylpyridine})_2(\text{ClO}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO})_2(\text{ClO}_4)_2]$ crystals with negligible exchange interaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 58, p. 1351-1358, **1997**.
158. DU, L.; QU, B.; MENG, Y.; ZHU, Q. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 913-918, **2006**.
159. INTISSAR, M.; MALHERBE, F.; PRÉVOT, V.; LEROUX, F. Evidences of segregated SnO_2 type nanoparticles coating layered double hydroxide at moderate temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 747-753, **2006**.
160. TRONTO, J.; LEROUX, F.; DUBOIS, M.; BORIN, J. F.; GRAEFF, C. F. O.; VALIM, J. B. Hyperfine interaction in Zn-Al layered double hydroxides intercalated with conducting polymers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 1079-1083, **2008**.
161. RADHA A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences*, v. 7, p. 1180-1187, **2005**.
162. CARLINO, S.; HUDSON, M. J. A thermal decomposition study on the intercalation of tris-(oxalato) ferrate(III) trihydrate into a layered (Mg/Al) double hydroxide. *Solid State Ionics*, v. 110, p. 153-161. **1998**.

163. DEL ARCO, M.; GUTIERREZ, S.; MARTIN, C.; RIVES, V. Intercalation of $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Complex in Mg,Al Layered Double Hydroxides. *Inorganic Chemistry*, v. 42, p. 4232-4240, **2003**.
164. ADDISON, C. C.; GATEHOUSE B. M. The infrared spectra of anhydrous transition-metal nitrates. *Journal of the Chemical Society*, v. 1, p. 613-616, **1960**.
165. PETIT, S.; RIGHI, D.; MADEJOVÁ, J. Infrared spectroscopy of NH_4^+ -bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, v. 34, p. 22-30, **2006**.
166. QU, Q.; LI, L.; BAI, W.; YAN, CH.; CAO CH. Effects of NaCl and NH_4Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*, v. 47, p. 2832-2840, **2005**.
167. MICEK-ILNICKA, A.; GIL, B.; LALIK, E. Ammonia sorption by Dawson acid studied by IR spectroscopy and microbalance. *Journal of Molecular Structure*, v. 740, p. 25-29, **2005**.
168. BAYOT, D.; TINANT, B.; DEVILLERS, M.; Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 78, p. 439-447, **2005**.
169. AXE, K.; VEJGÅRDEN, M.; PERSSON, P. An ATR-FTIR spectroscopic study of the competitive adsorption between oxalate and malonate at the water-goethite interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 31-37, **2006**.
170. HUG, S. J.; BAHNEMANN, D. Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 150, p. 208-219, **2006**.
171. ERIKSSON, L.; SVENSSON, G.; TABACHENKO, V. Ammonium Diaquadioxalatooxonioate(V) Dihydrate, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 47, p. 1038-1040, **1993**.
172. CARTER, R. L. Raman spectra of $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_4\text{NO}_3$ and $(\text{ND}_4)_3\text{ZnCl}_4\text{NO}_3$ between 295 and 60 K. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 58, p. 3185-3195, **2002**.
173. WAGEH, S. Raman and photoluminescence study of CdSe nanoparticles capped with a bifunctional molecule. *Physica E*, v. 39, p. 8-14, **2007**.
174. PARAJÓN-COSTA, B. S.; PIRO, O. E.; PIS-DIEZ R.; CASTELLANO, E. E.; GONZÁLEZ-BARO, A. C. Crystal structures, spectroscopic characterization and theoretical calculations of the guanidinium and ammonium salts of the insulin-enhancing anion $[\text{VO}_2(\text{dipic})]^-$. *Polyhedron*, v. 25, p. 2920-2928, **2006**.
175. JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, v. 3, p. 100-107, **1991**.
176. HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *Solid State Ionics*, v. 45, p. 201-213, **1991**.
177. ZHANG, Z. X.; LIU, Y. Z.; LIU, D. F.; LUO, S. D.; SHEN, J.; LIU, L. F.; MA, W. J.; REN, Y.; XIANG, Y. J.; ZHOU, W. Y.; XIE, S. S.; ZHENG, K. H.; ZHAO, Y. C.; SUN, L. F.; ZOU, C.; YU, D. Secondary growth of small ZnO tripodlike arms on the end of nanowires. *Applied Physics Letters*, v. 91: Art. No. 013106, **2007**.
178. CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; SOUZA, I. A.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 103, p. 394-399, **2007**.
179. ZHANG, B.; ZHANG, X-T.; GONG, H-CH.; WU, Z-S.; ZHOU, S-M.; DU, Z-L. Ni-doped zinc oxide nanocombs and phonon spectra properties. *Physics Letters A*, v. 372, p. 2300-2303, **2008**.

180. <http://srdata.nist.gov/xps/> X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY DATABASE. Acesso em julho 2008.
181. TREJDA, M.; TUEL, A.; KUJAWA, J.; KILOS, B.; ZIOLEK, M. Niobium rich SBA-15 materials - preparation, characterisation and catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 271-278, **2008**.
182. MANIATAKOU, A.; PARSONS, S.; KARALIOTA, A. Photosensitized oxidation of bromide to bromine catalyzed by niobium pentachloride in methanol solution: Formation and crystal structure of the tetraphenylphosphonium tribromide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 192, p. 29-35, **2007**.
183. LIN, H-Y.; HUANG, H-C.; WANG, W-L. Preparation of mesoporous In-Nb mixed oxides and its application in photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 568-575, **2008**.

ANEXOS

ARTIGOS PUBLICADOS

Arizaga, G. G. C.; Mangrich, A. S.; Wypych, F. Cu^{+2} ions as a paramagnetic probe to study the grafting process of layered double hydroxides and hydroxide salts with nitrate and carboxylate anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, p. 238-244, **2008**.

Arizaga, G. G. C. ; Mangrich, A. S.; Gardolinski, J. E. F. C.; Wypych, F. Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al layered double hydroxide with dicarboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, p. 168-176, **2008**.

Arizaga, G. G. C.; Satynarayana, K. G.; Wypych, F. Layered Hydroxide Salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics*, v. 178, p. 1143-1162, **2007**.

ARTIGOS SUBMETIDOS

Arizaga, G. G. C. ; Gardolinski, J. E. F. C.; Schreiner, W. H.; Wypych, F. Intercalation of an oxalatoxonobate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate. Submetido ao *Journal of Colloid and Interface Science*. Ref.: JCIS-S-01690

Borges, R. M.; **Arizaga, G. G. C.**; Wypych, F. Immobilization of enzymatic extract from *Penicillium camemberti* with lipoxigenase activity onto a hybrid layered double hydroxide. Submetido ao *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Ref.: PCS-D-08-00463.

Cordova, D. I. C.; Borges, R. M.; **Arizaga, G. G. C.**; Wypych, F.; Krieger, N. Immobilization of laccase on hybrid layered double hydroxide" Submetido a *Química Nova*. Ref.: 398/08.

CAPÍTULO DE LIVRO

Wypych, F.; **Arizaga, G. G. C.**; Satynarayana, K. G. Synthetic Layered Materials/Polymer Nanocomposites. In: Sabu Thomas and Gennady Zaikov. (Organizadores). **Polymer Nanocomposite Research Advances**. New York: Nova Science Publishers, 2007, p. 95-143.

CONGRESSOS

Alessandra M. B.; **Arizaga, G. G. C.**; Wypych, F.; Mitchell D.; Krieger, N. Immobilization of the lipase of Burkholderia cepacia on hydrophobic and hydrophilic supports for use in biocatalysis. In: 12th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, **2007**, Itapema, SC. 12th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2007. PS246.

Alessandra M. B.; **Arizaga, G. G. C.**; Wypych, F.; Mitchell, D.; Krieger, N. Estabilidade Térmica de Lipases de Burkholderia cepacia LTEB11 em Meios Aquo-Restritos. In: XVI Simpósio Nacional de Bioprocessos, **2007**, Curitiba, PR. XVI Simpósio Nacional de Bioprocessos, 2007. p. 1-9.

Morales-Borges, R.; **Arizaga, G. G. C.**; Wypych, F. Mg/Al-Cl layered double hydroxide as support for the immobilization of enzymes. In: XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras, 2007, Florianópolis, SC. XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras. Florianópolis: Sección Latinoamericana de la American Oil Chemists' Society, **2007**. p. 1-4.

Arizaga, G. G. C.; Mangrich, A. S.; Wypych, F. Estudo por ressonância paramagnética eletrônica da enxertia de íons benzoato em hidroxissais lamelares. In: XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul), 2007, Ponta Grossa, Paraná. Química e a interdisciplinaridade, **2007**. QI 18.

Arizaga, G. G. C.; Wypych, F. Estudo de funcionalização de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al, com ácidos dicarboxílicos. In: XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQSul), **2007**, Ponta Grossa, Paraná. Química e a interdisciplinaridade, 2007. QI 83.

INDEXAÇÃO DE REFLEXÕES DO DIFRATOGRAMA DO HIDROXINITRATO DE ZINCO

Ficha 24-1460 do JCPDS [140]

Hidroxinitrato de zinco hidratado - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ref. Oswald, Stahlin, University of Zurich, Switzerland, Private Communication, (1970).

Peso molecular: 623.00; Volume: 669.31; Sistema. Monoclínico (C2/m(12))

Parâmetros da cela unitária

$A = 19,48 \text{ \AA}$; $b = 6,238 \text{ \AA}$; $c = 5,517 \text{ \AA}$; $\beta = 93,28^\circ$

d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl
9,790	100	200	2,594	75	221	1,876	8	<u>802</u>
5,960	8	110	2,538	6	710	1,874	6	<u>331</u>
4,930	8	<u>201</u>	2,516	16	<u>112</u>	1,853	2	<u>331</u>
4,870	20	400	2,483	20	112	1,833	4	530
4,500	8	310	2,457	12	<u>402</u>	1,818	2	712
4,080	8	<u>111</u>	2,390	10	<u>312</u>	1,776	4	622
4,010	10	111	2,351	2	711	1,774	4	<u>802</u>
3,760	16	<u>401</u>	2,343	10	421	1,753	4	<u>531</u>
3,550	35	<u>311</u>	2,305	10	312	1,751	2	<u>403</u>
3,420	16	311	2,260	6	711	1,726	4	531
3,300	20	510	2,248	6	620	1,706	4	622
3,120	40	020	2,169	4	<u>512</u>	1,683	6	<u>912</u>
2,970	8	220	2,162	4	<u>602</u>	1,638	2	<u>603</u>
2,895	8	<u>511</u>	2,065	10	022	1,579	25	731
2,867	8	<u>601</u>	2,054	8	621	1,572	20	513
2,772	4	511	2,002	4	222	1,559	20	040
2,753	50	002	1,981	2	330	1,548	12	10 02
2,713	50	021	1,945	4	10 00	1,539	12	240
2,691	25	<u>202</u>	1,929	2	<u>422</u>	1,526	8	<u>713</u>
2,634	25	<u>221</u>	1,917	6	<u>712</u>			

Reflexões listadas em função de d_{hkl} já que a fonte de radiação da ficha é $\text{Fe}_{K\alpha} = 1,9373 \text{ \AA}$.